



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2014

Filipe Alves Oliveira

Oxidação catalítica de formaldeído com heteropoliácidos suportados



Universidade de Aveiro

2014

Filipe Alves Oliveira

Oxidação catalítica de formaldeído com heteropoliácidos suportados

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e sob co-orientação da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho a toda a minha família, aos meus amigos e à Rita.

o júri

Presidente

Professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin

Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, ao Dr. Dmitry Evtyugin e à Dr.^a Inês Portugal pela oportunidade de trabalhar com ambos e por todo o apoio e ajuda prestada ao longo do período em este trabalho foi realizado.

Ao Dr. José Gamelas pela assistência dada na realização do trabalho prático, pelo fornecimento de dados que ajudaram na complementação deste trabalho, pela síntese dos catalisadores e pelo apoio incansável desde o início. Sem esta ajuda seria praticamente impossível realizar tudo o que foi feito no curto espaço de tempo disponível.

À Mestre Engenheira Ana Caço por toda a ajuda fornecida na obtenção e utilização de material e reagentes, no apoio prestado, pela amabilidade e disponibilidade para me ajudar em tudo o que precisei.

A todos os membros da equipa do Dr. Dmitry, especialmente à Ana Margarida, ao Leonardo de Jesus, à Sandra Magina, à Vânia Dias e ao Rui Figueiredo pelo fornecimento de reagentes e ajuda na localização de material.

Um especial agradecimento a todos os meus amigos que estiveram presentes desde a minha incursão no ensino superior, que sempre me apoiaram e que tornaram a cidade de Aveiro numa nova casa para mim em particular ao Pedro Almeida, Martinho Martins, Alexandre Neves, Telmo Espirito, Luís Melo, Rémi Sabino, Ricardo Bastos e Pedro Dias.

Agradeço aos meus pais e irmãos por todo o apoio, amor e ajuda ao longo de todos estes anos, com um agradecimento especial à minha mãe sem a qual não estaria aqui nem nunca teria chegado tão longe, mesmo que nunca consiga compreender o quão importante é na minha vida. Espero um dia conseguir retribuir.

Um agradecimento muito especial à minha namorada Rita, porque sempre estive ao meu lado, nos bons e maus momentos, porque me fez rir e sentir especial e por todo o amor incondicional.

Muito obrigado a todos.

Palavras-chave Materiais híbridos orgânico/inorgânico, Híbridos de celulose-silica, Polioxometalatos, Poluição atmosférica, Formaldeído

Resumo

Nesta dissertação pretende-se testar a capacidade catalítica de polioxometalatos (POM) suportados em híbridos de celulose/sílica para a oxidação completa de formaldeído no estado gasoso. Foram testados dois POM, isômeros α e β de tungsténiosilicatos substituídos por múltiplos átomos de ruténio (α -[SiW₉Ru₄] e β -[SiW₉Ru₄]).

Inicialmente verificou-se a capacidade de conversão dos catalisadores fazendo passar uma corrente com formaldeído no estado gasoso através destes. Os catalisadores com POM demonstraram conseguir converter mais formaldeído no mesmo número de ciclos do que o material híbrido base com sílica aminada sem POM (HCS-C₃H₆-NH₂). Após quatro ciclos de ensaios, o HCS-C₃H₆-NH₂ perdeu a capacidade de remover formaldeído mas os materiais com POM continuaram a demonstrar atividade catalítica significativa. As velocidades médias de reação obtidas para estes ciclos foram de $7,23 \times 10^{-6}$ mol.g_{cat}⁻¹.min⁻¹ e $5,53 \times 10^{-6}$ mol.g_{cat}⁻¹.min⁻¹ para o HCS- α -[SiW₉Ru₄] e HCS- β -[SiW₉Ru₄] respetivamente confirmando assim a maior atividade catalítica do HCS- α -[SiW₉Ru₄].

A capacidade de regeneração dos materiais híbridos foi testada através da passagem de ar pelos híbridos com e sem POM, durante quatro horas (com um caudal comparável ao utilizado nos ensaios catalíticos), tendo os catalisadores recuperado perto de 80% da sua atividade no ciclo inicial. Determinou-se também a importância do tempo de purga na regeneração uma vez que uma purga de seis horas resultou numa recuperação de atividade catalítica de 100% do ciclo inicial para o HCS- α -[SiW₉Ru₄].

Por balanço material dos produtos de oxidação do formaldeído (após passagem de formaldeído gasoso nos materiais híbridos com POM) é possível concluir que esta oxidação resulta essencialmente nos produtos H₂O e CO₂. É proposto um mecanismo e esquema de reação com base em dados de literatura sobre catalisadores POM com ruténio.

Keywords Organic/inorganic hybrid materials, Cellulose-silica hybrids, Polyoxometalate, Atmospheric pollution, Formaldehyde

Abstract The aim of this thesis is to test the catalytic ability of polyoxometalates (POM) supported in cellulose/silica hybrids in the complete oxidation of formaldehyde in gaseous state. Two POM were tested, α and β isomers of silicotungstates replaced by multiple ruthenium atoms (α -[SiW₉Ru₄] and β -[SiW₉Ru₄]).

Initially, the conversion capability of the catalysts was verified by passing a stream with formaldehyde in gaseous state through these. The catalysts with POM showed to be able to convert more formaldehyde in the same number of cycles than the hybrid base material with aminated silica without POM (HCS-C₃H₆-NH₂). After four cycles of tests the HCS-C₃H₆-NH₂ lost its ability to remove formaldehyde but the materials with POM continued to show significant catalytic activity. The average initial reaction rate for these cycles were $7,23 \times 10^{-6} \text{ mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ and $5,53 \times 10^{-6} \text{ mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ for HCS- α -[SiW₉Ru₄] and HCS- β -[SiW₉Ru₄] respectively, confirming the greatest catalytic activity of the last when compared to the other.

The regenerative capacity of hybrid materials was tested by passing a flow of air through the hybrids with and without POM, for four hours (with a flow rate comparable to that used in the catalytic tests), with the catalysts recovering near 80% of their activity in the initial cycle. The importance of the purge time in the regeneration was also determined since a six hours purge resulted in a 100% recovery of catalytic activity of the initial cycle for HCS- α -[SiW₉Ru₄].

Through a material balance of the formaldehyde oxidation products (after the passage of gaseous formaldehyde in the hybrids materials with POM) it is possible to conclude that this oxidation results mainly in the products H₂O and CO₂. It is proposed a mechanism and reaction scheme based on published data on POM catalysts with ruthenium.

Índice

Índice de figuras	iii
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Poluição indoor	3
2.2. Formaldeído	5
2.2.1. Efeitos do formaldeído na saúde humana.....	6
2.2.2. Remoção de formaldeído do ar.....	7
2.3. Polioxometalatos	10
2.3.1. Estruturas dos tipos Keggin e Wells-Dawson	11
2.3.2. Catálise com HPA	13
2.4. Híbridos orgânicos/inorgânicos	15
2.4.1. Híbridos de Celulose/Sílica	17
3. Materiais e Métodos	21
3.1. Reagentes e materiais.....	21
3.1.2. Geração de formaldeído no estado gasoso	23
3.2. Métodos para a quantificação de CH ₂ O.....	24
3.2.1. Método do sulfito	24
3.2.2. Método da hidroxilamina	25
3.3. Testes com os híbridos.....	26
3.4. Análise dos produtos da reação.....	27
4. Resultados e Discussão.....	29
4.1. Métodos para a quantificação de CH ₂ O.....	29
4.2. Ensaio com os híbridos	31
4.2.1. Remoção de CH ₂ O por adsorção com AMINA	33

4.2.2. Conversão de CH ₂ O com o catalisador BETA.....	34
4.2.3. Conversão de CH ₂ O com o catalisador ALFA.....	36
4.2.4. Comparação da capacidade de remoção de CH ₂ O dos híbridos utilizados.....	37
4.2.5. Comparação das velocidades iniciais de reação.....	41
4.3. Produtos resultantes da oxidação de CH ₂ O com o catalisador ALFA.....	43
4.4. Proposta de mecanismo reacional.....	45
5. Conclusões e Recomendações	47
Anexo A.....	55
A.1. Cálculo de concentrações de CH ₂ O utilizando o método do sulfito e da hidroxilamina	55
A.2. Cálculo da percentagem de grupos amina no catalisador AMINA	56
A.3. Cálculo da conversão de CH ₂ O	57
A.4. Cálculo da velocidade de reação	57
Anexo B – Tabelas.....	59

Índice de figuras

Figura 1- Representação das estruturas do tipo a) Keggin e b) Wells-Dawson.....	11
Figura 2- Estrutura hierárquica dos POM	12
Figura 3- Tipos de catálise com HPA sólidos: a) Tipo superfície; b) Pseudo-líquida tipo bulk; c) Tipo bulk	14
Figura 4- Representação esquemática de um HCS com POM.....	18
Figura 5- Fotografia dos tubos de teflon com os catalisadores a) HCS- α -[SiW ₉ Ru ₄] e b) HCS- β -[SiW ₉ Ru ₄].....	22
Figura 6- Fotografia dos tubos com a) Ascarite e b) Perclorato de Magnésio.	22
Figura 7- Montagem experimental para a geração de CH ₂ O no estado gasoso a) Fotografia; b) Esquema.....	23
Figura 8- Montagem experimental para os testes com os catalisadores a) Fotografia; b) Esquema.	27
Figura 9- Montagem experimental para a detecção de CO ₂ e H ₂ O a) Fotografia; b) Esquema.	28
Figura 10- Resultados das titulações potenciométricas realizadas para o método do sulfito.	30
Figura 11- Resultados das titulações potenciométricas realizadas para o método da hidroxilamina.....	31
Figura 12- Percentagens de remoção de CH ₂ O obtidas nos ensaios com o híbrido AMINA.	33
Figura 13- Conversões de CH ₂ O obtidas nos ensaios com o catalisador BETA.....	34
Figura 14- Conversões de CH ₂ O obtidas nos ensaios com o catalisador ALFA.	36
Figura 15- Valores de conversão obtidos nos catalisadores utilizados.	38
Figura 16- Valores de conversão (corrigidos) obtidos nos catalisadores utilizados.	40
Figura 17 - Representação hipotética do mecanismo reacional.	46

Índice de tabelas

Tabela 1- Valores limite de concentração de poluentes atmosféricos (Decreto-Lei 102/2010)	4
Tabela 2- Limiar de proteção e margem de tolerância para os poluentes no ar indoor (Portaria n.º 353-A/2013)	5
Tabela 3- Marca e pureza dos reagentes utilizados.	21
Tabela 4- Concentrações de CH ₂ O obtidas com diferentes caudais de corrente gasosa. ...	32
Tabela 5- Massas de catalisador e de POM presentes nos tubos utilizados.	33
Tabela 6- Concentrações de CH ₂ O existentes nos sacos nos testes ao catalisador BETA.	35
Tabela 7- Concentrações de CH ₂ O presentes no saco (testes aos três híbridos).	37
Tabela 8- Quantidades de CH ₂ O fornecidas aos catalisadores e consumidas por estes nos ciclos efetuados.....	41
Tabela 9- Constantes cinéticas e velocidades iniciais de reação por unidade de massa de catalisador.....	42
Tabela 10- Constantes cinéticas e velocidades iniciais de reação por unidade de massa de fase ativa.....	43
Tabela 11- Quantidades de formaldeído e CO ₂ resultantes dos testes aos produtos de reação com o catalisador ALFA.....	44
Tabela B. 1- Resultados dos ensaios com o híbrido AMINA.....	59
Tabela B. 2- Continuação da Tabela B.1	60
Tabela B. 3- Resultados dos ensaios com o catalisador BETA.....	61
Tabela B. 4- Continuação da Tabela B.3	62
Tabela B. 5 - Resultados dos ensaios com o catalisador ALFA.....	63
Tabela B. 6- Continuação da Tabela B.5	64
Tabela B. 7- Resultados dos ensaios com Ascarite.	65

Nomenclatura

Abreviaturas

ALFA	Híbrido de celulose/sílica com o POM α -[SiW ₉ Ru ₄]
AMINA	Híbrido de celulose/sílica aminado (C ₃ H ₆ -NH ₂)
BETA	Híbrido de celulose/sílica com o POM β -[SiW ₉ Ru ₄]
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A. (do inglês Environmental Protection Agency)
HCS	Híbrido de celulose/sílica
HOI	Híbrido orgânico/inorgânico
HPA	Heteropoliácidos
POM	Polioxometalatos
POM _{ox}	Forma oxidada do polioxometalato
POM _{red}	Forma reduzida do polioxometalato
S	Substrato
S _{ox}	Forma oxidada do substrato
TEOS	Tetraetoxisilano (Si(C ₂ H ₅ O) ₄)
TMOS	Tetrametoxisilano (Si(CH ₃ O) ₄)
VOC	Compostos orgânicos voláteis (do inglês Volatile Organic Compounds)

Símbolos

C _{A0}	Concentração de formaldeído á entrada do reator	mol.dm ⁻³
C _{AF}	Concentração de formaldeído á saída do reator	mol.dm ⁻³
C _{CH₂O}	Concentração de formaldeído	g.dm ⁻³

C_{NaOH}	Concentração de titulante (NaOH)	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
k_{act}	Constante cinética (por unidade de massa de fase ativa)	$\text{dm}^3 \cdot \text{g}_{\text{act}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
k_{w}	Constante cinética (por unidade de massa de catalisador)	$\text{dm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
m_{act}	Massa de fase ativa	g
M_{NH_2}	Massa molecular de amina	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_{total}	Massa de material híbrido	g
M_{W}	Massa molecular de formaldeído	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
n_{NH_2}	Moles de amina	mol
P	Pressão	atm
Q	Caudal Volúmico de formaldeído	$\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
$r_{0,\text{act}}$	Velocidade inicial de reação (por unidade de massa de fase ativa)	$\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{act}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
$r_{0,\text{w}}$	Velocidade inicial de reação (por unidade de massa de catalisador)	$\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	tempo	min
V	Volume	dm^3
V_{a}	Volume de formaldeído (solução aquosa a 37%)	cm^3
V_{NaOH}	Volume de titulante (NaOH)	cm^3
W_{act}	Massa de fase ativa	g
W_{cat}	Massa de catalisador	g

1.Introdução

A poluição do ar em espaços fechados é um fator cada vez mais importante quando se fala em saúde pública, devido ao aumento de tempo passado dentro de edifícios públicos ou privados. Entre os diversos poluentes possíveis de encontrar nesse mesmo ar, existem alguns mais perigosos para a saúde e como tal merecem especial atenção. O formaldeído ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) é um destes compostos, não só devido ao elevado número de fontes em edifícios mas também devido aos seus graves efeitos na saúde humana, destacando-se o facto de ser cancerígeno [1-3]. É assim importante encontrar formas de remover este composto do ar em espaços fechados (*indoor*).

Neste trabalho pretende-se estudar a capacidade de oxidação do formaldeído, à temperatura ambiente, usando catalisadores constituídos por heteropoliácidos suportados em materiais híbridos de celulose/sílica (HCS). Pretende-se verificar se estes catalisadores promovem a oxidação total do formaldeído (formando H_2O e CO_2) ou se se formam outros produtos tão ou mais nocivos que o formaldeído (como o ácido fórmico).

Os heteropoliácidos são catalisadores oxidativos eficientes e possuem uma boa estabilidade num longo intervalo de condições sendo por isso bons candidatos para realizar esta oxidação. No entanto a sua área superficial é reduzida limitando a sua atividade catalítica. Para suprir esta limitação pode depositar-se uma fina camada deste composto num suporte inerte. Neste trabalho foi utilizado um híbrido de celulose/sílica para esta função.

Este trabalho encontra-se dividido em cinco Capítulos. No Capítulo 2 é feita uma abordagem à poluição atmosférica em ambientes fechados, a sua origem, importância na saúde humana e principais poluentes. É dado destaque ao formaldeído, às suas fontes, aos seus efeitos na saúde e aos métodos de diminuição da sua quantidade no ar sendo feita uma análise mais profunda à oxidação. Também é feita uma abordagem aos polioxometalatos, sendo referidas as suas características e aplicações para catálise heterogénea, e aos híbridos orgânicos/inorgânicos, em particular os híbridos de celulose/sílica e a sua possível utilização como material de suporte para os polioxometalatos. No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho experimental. No Capítulo 4 são apresentados os

resultados deste trabalho e a discussão destes. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e recomendações de trabalho futuro.

2.Revisão Bibliográfica

2.1. Poluição *indoor*

A qualidade do ar que respiramos é de extrema importância devido ao seu impacto na saúde humana. Como tal, tem sido alvo de diversos estudos que permitiram identificar diversos poluentes, muitos deles nocivos para os seres humanos [4, 5]. Torna-se assim importante conhecer a origem e o nível de poluição do ar, tanto exterior (*outdoor*) como interior (*indoor*) [5].

A poluição *outdoor* é originada principalmente pela queima de combustíveis fósseis, tanto por veículos como por instalações industriais, contendo diversos poluentes como por exemplo monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de azoto (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e compostos orgânicos voláteis (VOC, do inglês *Volatile Organic Compounds*) [6]. Consequentemente foram estabelecidos limites legais para alguns dos principais poluentes, no ar exterior, apresentando-se na **Tabela 1** os valores limite de concentração e tempo de exposição [7].

Os poluentes *indoor* mais comuns são o CO e o CO₂, VOC, NO_x, ácaros, bolor e matéria particulada tal como pelos de animais domésticos, fumo de tabaco entre outros [5, 8, 9]. São cada vez mais frequentes as doenças associadas a estes compostos, tais como doenças do foro respiratório, infeccioso e alérgico associadas ao Síndrome de Edifício Doente [10]. Em Portugal, foram estabelecidos valores limiares de proteção para alguns destes poluentes, estando estes indicados na **Tabela 2** [11].

De entre os poluentes do tipo VOC merece destaque o formaldeído (CH₂O), associado aos materiais de construção e mobiliário podendo provocar graves problemas de saúde [6, 9]. Os limites para este composto em Portugal são de 0,08 ppm, no entanto outros países/organizações recomendam limites que podem ir desde 0,02 ppm até 2 ppm por período de exposição de oito horas [7, 12-15].

A poluição *indoor* assume relevância uma vez que na sociedade moderna passa-se cada vez mais tempo (entre 80 a 90%) dentro de edifícios, seja na habitação ou no local de trabalho. Este fator, aliado ao aumento do isolamento dos edifícios (com o propósito de poupar energia) resulta numa exposição crescente aos poluentes *indoor*, tanto a níveis superiores de concentrações de poluentes, como durante períodos mais longos de tempo [4, 8, 16, 17]. De facto, a estagnação do ar interior é tal que a poluição *indoor* chega a ser duas a cinco vezes superior à poluição *outdoor* [5].

Tabela 1- Valores limite de concentração de poluentes atmosféricos (Decreto-Lei 102/2010) [7].

Poluente	Referência de tempo	Valor limite de concentração	Observações
Dióxido de enxofre (SO₂)	Uma hora	350 µg/m ³	A não exceder mais de vinte e quatro vezes por ano civil.
Dióxido de azoto (NO₂)	Uma hora	200 µg/m ³	A não exceder mais de dezoito vezes por ano civil.
Monóxido de carbono (CO)	Um dia	10 mg/m ³	Considerando apenas o período diurno (entre as 8 e as 20 horas).
Chumbo	Um ano civil (365 dias)	0,5 µg/m ³	-
Partículas em suspensão (PM₁₀)	Um ano civil (365 dias)	40 µg/m ³	-
Ozono (O₃)	Um dia	120 µg/m ³	Considerando apenas o período diurno (entre as 8 e as 20 horas). A não exceder, em média, mais de 25 dias por ano civil, num período de três anos.

Tabela 2- Limiar de proteção e margem de tolerância para os poluentes no ar *indoor* (Portaria n.º 353-A/2013) [11].

Poluente	Limiar de proteção	Margem de Tolerância (%)
Partículas em suspensão (PM ₁₀)	50 µg/m ³	100
Partículas em suspensão (PM _{2,5})	25 µg/m ³	100
Compostos orgânicos voláteis (totais)	600 µg/m ³	100
Monóxido de carbono (CO)	10 mg/m ³	-
Dióxido de carbono (CO ₂)	2250 mg/m ³	30
Formaldeído (CH ₂ O)	100 µg/m ³	-

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A. (EPA, *Environmental Protection Agency*) existem três formas de melhorar a qualidade do ar *indoor*: controlar as fontes de emissões, algo difícil de se realizar quando se tratam de prédios já construídos e mobilados; aumentar a ventilação, o que pode trazer para dentro da habitação poluição do exterior e que não é uma solução efetiva para o problema pois apenas se está a transportar os poluentes para o exterior; e, a purificação do ar que se apresenta como a melhor solução [5, 18].

2.2. Formaldeído

Os aldeídos apresentam como característica funcional o grupo carbonilo com o carbono ligado a um átomo de hidrogénio e a um grupo alquila ou arila. Os pontos de ebulição dos aldeídos são geralmente inferiores ao dos ácidos carboxílicos e dos álcoois com o mesmo número de átomos de carbono. São geralmente muito solúveis em água, devido à formação de ligações de hidrogénio entre soluto e solvente [12, 19]. Em particular, o formaldeído (H₂C=O) possui um ponto de fusão de -92°C e um ponto de ebulição de -21°C sendo por isso um gás à temperatura ambiente. No entanto, é normalmente manuseado sob a forma de

solução aquosa contendo 37 a 40% de formaldeído (normalmente designada de formalina) ou sob a forma de um dos seus polímeros sólidos, paraformaldeído ou trioxano [19, 20].

Na natureza, o formaldeído surge como resultado de combustões de biomassa (incêndios florestais) e hidrocarbonetos de origem fóssil (combustíveis para transporte, aquecimento, entre outros). Pode ser sintetizado através da oxidação catalítica de metanol sendo frequentemente utilizado no fabrico de resinas sintéticas do tipo ureia-formaldeído ou fenol-formaldeído [19]. Estas resinas são ainda hoje utilizadas na produção de painéis de madeira, devido às excelentes propriedades ligantes e baixo custo. No entanto, o facto de conterem formaldeído que não reagiu totalmente faz com que seja libertado para a atmosfera [1, 21]. Para além disto, também o uso de formaldeído como reagente para obter outros produtos domésticos de limpeza e as combustões realizadas em espaços *indoor* que envolvam queima de metano contribuem para a libertação de CH_2O na atmosfera [12, 17].

Assim, é possível indicar a mobília, os materiais utilizados na sua produção e outros materiais usados na construção civil (desde painéis de madeira, tintas de base aquosa, materiais de isolamento, vernizes), ambientadores, fotocopiadoras e impressoras a laser como as maiores fontes de formaldeído num ambiente *indoor*. Entre estes assumem relevância a mobília e os materiais de construção pois são estes que libertam CH_2O em maior quantidade [2, 3, 12, 22-24]. Esta libertação é influenciada por fatores ambientais, como a temperatura e a humidade, fazendo com que a libertação de formaldeído seja maior no Verão e no Outono [2, 12].

2.2.1. Efeitos do formaldeído na saúde humana

Têm sido realizados vários estudos sobre o efeito do formaldeído na saúde humana, quer em ambiente ocupacional quer em ambiente doméstico. Alguns destes estudos envolveram testes em que se sujeitavam voluntários a pequenas exposições ao composto (num ambiente controlado) enquanto outros analisavam a relação entre quantidades de formaldeído existente em habitações/locais de trabalho e sintomas experienciados por habitantes/trabalhadores desses mesmos locais [3, 12, 22, 25, 26].

De um modo geral, a exposição ao formaldeído pode provocar diferentes sintomas que variam dependendo do período e nível de concentração. A exposição a pequenas concentrações provoca sintomas leves (capacidade pulmonar reduzida, irritações nas vias respiratórias superiores e exacerbação dos sintomas de quem sofre de asma) uma vez que 90 a 95% do formaldeído inalado fica retido na mucosa nasal e apenas pequenas quantidades chegam aos pulmões. Quando a exposição é mais longa ou em concentrações mais elevadas surgem sintomas mais graves no sistema respiratório tais como irritações nos olhos e na pele, náuseas, dor de cabeça, fadiga, sono e sede [2, 3, 12, 21, 22, 25].

Para além destes sintomas, a maior preocupação em relação ao formaldeído é o facto de ser um agente causador de cancro [1-3]. Avaliações realizadas pela *Agency for Research on Cancer* levaram a que, em 1987, o formaldeído fosse classificado como substância cancerígena (em exposições a concentrações elevadas e muito prolongadas) pela EPA. Em 2004 e 2006 foi considerado como provável carcinogénico em humanos pela *Occupational Safety and Health Administration* e o *National Institute for Occupational Safety and Health* [20].

2.2.2. Remoção de formaldeído do ar

Existem diversos métodos que permitem remover o formaldeído do ar *indoor*, nomeadamente a adsorção, a absorção, biofiltros e a oxidação catalítica (onde se inclui a oxidação electrocatalítica e a oxidação fotocatalítica).

A purificação por adsorção pode ser realizada através de adsorventes tais como carvão ativado granulado, materiais cerâmicos porosos, peróxidos alcalino/terrosos e aminas orgânicas suportadas. No entanto, os adsorventes apresentam um rápido decréscimo de capacidade de adsorção devido á sua saturação (é portanto necessário fazer a regeneração destes materiais) [27-32].

Na natureza o formaldeído é absorvido por certas plantas ou microrganismos. No caso das plantas é metabolizado, sendo parte oxidado a CO₂ (no ciclo Calvin) e o restante incorporado

na planta (sob a forma ácidos orgânicos, aminoácidos, açúcares livres, lípidos e componentes das paredes das células). [33-35].

A oxidação catalítica permite a conversão do formaldeído em CO_2 e H_2O à temperatura ambiente e pode ser realizada utilizando diversos tipos de catalisadores. Atualmente utilizam-se principalmente metais nobres (platina, paládio, ouro, prata, ruténio e ródio) suportados em óxidos (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 e Mn_3O_4) [27, 28, 36-40]. Realizaram-se estudos sobre a possibilidade de usar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte para ouro (Au), uma vez que este é o suporte mais comum para catalisadores metálicos (devido ao seu baixo custo, estabilidade térmica e química, elevada área superficial e carácter anfotérico). Contudo foi necessária a presença de elevadas concentrações de O_2 para ativar o metal de modo a obter uma oxidação completa dos produtos intermediários [41].

Foram também efetuados testes para determinar a atividade de catalisadores de metais nobres suportados em óxido de titânio (TiO_2) tendo-se chegado à conclusão que as atividades estão ordenadas da seguinte forma: $\text{Pt/TiO}_2 \gg \text{Rh/TiO}_2 > \text{Pd/TiO}_2 > \text{Au/TiO}_2$ [27]. Estes catalisadores possuem uma atividade elevada mas acarretam custos demasiado elevados (devido à utilização de TiO_2 como suporte) sendo por isso inviáveis economicamente [27, 28, 36]. Para suprimir este problema foram testados catalisadores, em ambiente industrial, onde se adiciona o metal nobre a um óxido num suporte de carvão ativado, nomeadamente (1%)Pt-(4%) CeO_2 /carvão. Usando o catalisador num leito fixo para tratar uma corrente gasosa contendo formaldeído foi possível oxidar este a CO_2 e H_2O com conversões superiores a 99,9% mesmo à temperatura ambiente [37].

Os catalisadores de óxidos de metais de transição surgem como alternativa aos de metais nobres por apresentarem atividade semelhante e custo muito menor. Catalisadores como Co_3O_4 , MnO_x (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4), CeO_2 e as suas combinações apresentam atividade suficiente para oxidar completamente pequenas concentrações de formaldeído, mesmo à temperatura ambiente (como é o caso do ar *indoor*) [42, 43].

Catalisadores mistos $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ demonstraram possuir uma atividade catalítica superior aos compostos óxidos puros na diminuição de contaminantes (tais como amónia, piridina, fenol e ácido acrílico) em líquidos e gases. Isto porque a incorporação de iões manganésio num suporte de óxido de cério aumenta a capacidade de armazenamento de oxigénio, assim como a mobilidade na superfície da mistura de óxidos. No entanto, testes realizados com

estes catalisadores mostraram que são necessárias temperaturas elevadas (perto de 100°C) para atingir a total conversão de formaldeído em H₂O e CO₂ [43].

Foram também investigados catalisadores de óxido de vanádio suportados em anatase (mineral de TiO₂) pois apresentam uma elevada atividade e seletividade na desidrogenação oxidativa de alcanos, redução de óxidos de azoto e oxidação e amonólise de hidrocarbonetos. A temperaturas na ordem dos 120-140°C o catalisador vanádio/TiO₂ demonstrou elevada seletividade (85-95%) na oxidação de formaldeído a ácido fórmico chegando a atingir conversões de 85% a 120°C [44].

Os polioxometalatos (POM) são catalisadores atrativos devido às suas propriedades únicas tais como, estrutura, estabilidade térmica e hidrolítica e propriedades ácidas e redox maleáveis. Estes compostos podem ser depositados em materiais porosos de modo a serem mais ativos cataliticamente. Testes realizados com NaH₃[SiW₁₁CeO₃₉] demonstraram que formaldeído gasoso é oxidado a ácido fórmico com elevada seletividade, não havendo formação de H₂O e CO₂ [45].

A oxidação electrocatalítica do formaldeído tem sido alvo de atenção devido à sua potencial utilização em células de combustível. Foram testados vários catalisadores como cobre e ligas de cobre, platina e ligas de platina, ouro e nanopartículas de paládio. Mais recentemente, testes realizados com cobre-poli(2-aminodifenilamina) mostraram que este é bastante eficiente na electrocatálise de formaldeído [46].

A oxidação fotocatalítica apresenta algumas vantagens nomeadamente o facto de ser segura, limpa, energeticamente eficiente e de permitir a completa oxidação do formaldeído em CO₂ e H₂O. Normalmente são usados óxidos de metais semicondutores como por exemplo o TiO₂ (utilizado mais frequentemente devido à sua elevada estabilidade e eficiência fotocatalítica), o ZnO, o CdS, na forma pura ou impregnados com fotocatalisadores. Esta técnica tem a grande desvantagem de ser necessária uma fonte de luz ultravioleta [47-49].

2.3. Polioxometalatos

Os POM são compostos inorgânicos constituídos por metais de transição e oxigénio, apresentando-se como agregados moleculares com carga negativa. Apesar de existirem referências a este tipo de compostos desde 1826 apenas nas últimas décadas existiu uma sistemática síntese e caracterização destes [50].

Quase todos os elementos podem ser incorporados na estrutura de um POM, o que resulta numa vasta variedade de estruturas e propriedades [50]. Esta diversidade leva a um grande número de campos de aplicação, estando já a ser utilizados em áreas como a medicina, química analítica, fotocromismo, eletrocromismo e catálise [51-53]. A investigação destes compostos foca-se principalmente na catálise, servindo como prova, a quantidade de patentes com POM relacionadas com esta área (cerca de 80% de todas as patentes com POM) [54]. Este interesse justifica-se pela capacidade de doar e aceitar eletrões e pela estabilidade dos POM num grande intervalo de condições de operação. Para além destas propriedades, são atrativos económica e ambientalmente sendo muito procurados tanto para uso académico como para uso industrial (como ácidos e/ou catalisadores para oxidação em várias reações orgânicas) [52, 54].

Podem dividir-se os POM em duas famílias atendendo à sua estrutura química: os isopolianióes e os heteropolianióes. Os isopolianióes apresentam a forma geral $[M_xO_y]^{m-}$, ou seja, são constituídos por átomos de oxigénio (O) e um elemento metálico (M) em elevado estado de oxidação que pode ser molibdénio (Mo), tungsténio (W), vanádio (V), tantálio (Ta) ou nióbio (Nb). Os heteropolianióes possuem uma fórmula geral $[X_zM_xO_y]^{n-}$ sendo X o heteroátomo por exemplo um átomo de fósforo (P), silício (Si), germânio (Ge), boro (B), entre outros [50]. Pode existir mais do que um heteroátomo no mesmo POM, e quando isto acontece o heteroátomo principal não pode ser removido da estrutura, mas os heteroátomos secundários podem ser substituídos por outros elementos [50].

Também é possível dividir os POM de acordo com as diferentes estruturas que apresentam, sendo as principais do tipo Keggin e Wells-Dawson como se descreve seguidamente.

2.3.1. Estruturas dos tipos Keggin e Wells-Dawson

As estruturas do tipo Keggin apresentam a fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Este tipo de estruturas apresenta uma geometria esférica (**Figura 1a**) onde cada átomo do grupo central XO_4 (de geometria tetraédrica) se encontra associado a uma unidade de M_3O_{13} (de geometria octaédrica). Estes octaedros são constituídos por outros três octaedros MO_6 , havendo partilha de átomos de oxigénio. É possível remover estes octaedros da estrutura original (formando assim lacunas) originando o que se denomina por espécie lacunária. Estas lacunas podem ser preenchidas por metais de transição, normalmente designados por átomos adenda, podendo apresentar diferentes isómeros estruturais [55-58].

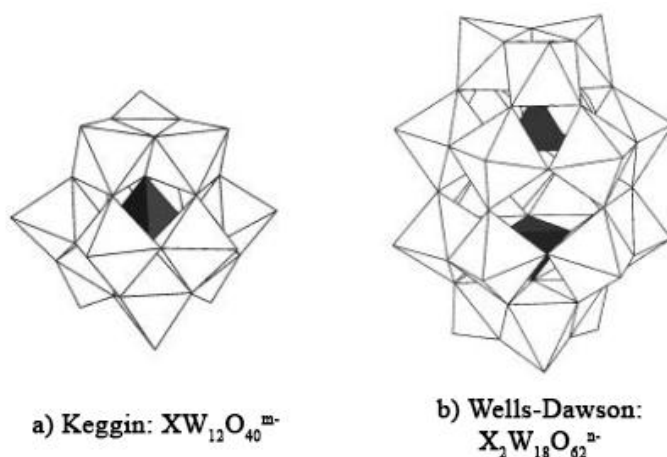


Figura 1- Representação das estruturas do tipo a) Keggin e b) Wells-Dawson (adaptadas de [51]).

As estruturas do tipo Wells-Dawson possuem a fórmula geral $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ e uma geometria elipsoidal com 2 heteroátomos na posição central (**Figura 1b**). Estas estruturas poderão ser interpretadas como uma união de dois iões Keggin e, tal como estes, podem apresentar lacunas provenientes da remoção de unidades MO_6 (até um total de seis unidades removidas) [59]. Também poderão existir vários isómeros nomeadamente os isómeros do tipo α , que possuem duas “meias unidades” do átomo central idênticas, rodeadas por nove unidades octaédricas XM_9O_{31} ligadas por átomos de oxigénio, e os isómeros do tipo β , originados quando uma das “meias unidades” realiza uma rotação de $\pi/3$ no seu eixo X-X [54, 55].

Os heteropoliácidos (HPA) são heteropolianiões produzidos pela condensação de mais do que dois tipos de oxoaniões e possuem a fórmula geral $H_nX_zM_xO_y$ [60]. Os HPA podem ser obtidos a partir de POM de estrutura do tipo Wells-Dawson por troca de iões e precipitação com ácido sulfúrico [55]. Os HPA resultantes são considerados superácidos pois possuem uma força ácida, superior ao ácido sulfúrico (a 100%), que beneficia a eficiência destes catalisadores na catálise heterogénea sendo geralmente mais eficientes do que outros catalisadores convencionais, tais como $SiO_2-Al_2O_3$, zeólitos, entre outros [55].

Os HPA possuem uma estrutura hierárquica, existindo estruturas primárias, secundárias e terciárias (**Figura 2**): a estrutura primária é a estrutura do próprio heteropolianião; a secundária é a estrutura tridimensional de polianiões, contra-catiões e moléculas adicionais (esta é flexível dependendo o grau de flexibilidade da estrutura do polianião e dos contra-catiões); e, a estrutura terciária é a maneira na qual a estrutura secundária se junta em partículas sólidas e está relacionada com diversas propriedades do HPA tal como o tamanho das partículas, a área superficial e a estrutura dos poros [60].

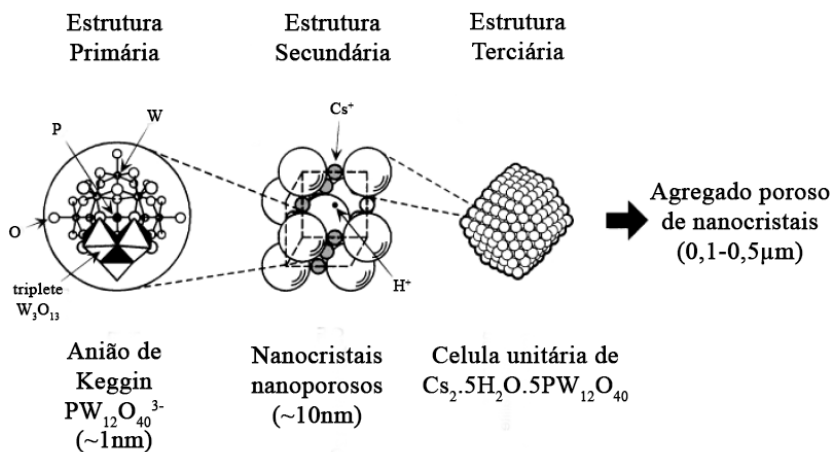


Figura 2- Estrutura hierárquica dos POM (adaptado de [60]).

2.3.2. Catálise com HPA

Entre os muitos campos de utilização de POM destaca-se a catálise, devido à sua capacidade para aceitar e doar eletrões e à sua estabilidade num grande leque de condições. Entre os POM destacam-se as estruturas do tipo Keggin utilizadas como catalisadores, nomeadamente na catálise ácida e oxidativa, pois a escolha de diferentes heteroátomos permite modificar as propriedades redox e ácido-base [61].

Um dos mecanismos propostos para a oxidação catalítica de substratos orgânicos por parte de POM consiste numa série de reações de oxidação com transferência de eletrões, ocorrendo primeiro a oxidação do substrato (S) e consequente redução do POM (reação **1**) e, posteriormente, a reoxidação do catalisador (reação **2**) na presença de um oxidante tal como oxigénio, ozono, peróxido de hidrogénio, entre outros [62, 63].



onde POM_{ox} e POM_{red} correspondem às formas oxidada e reduzida do POM, respetivamente e S_{ox} é a forma oxidada do substrato [62, 63].

A baixa volatilidade, a acidez elevada e a flexibilidade são algumas das propriedades que tornam os HPA atrativos para a catálise homogénea, onde podem substituir os ácidos inorgânicos, uma vez que os mecanismos de catálise são semelhantes. Em fase orgânica a atividade catalítica molar dos HPA chega a ser superior em duas ou três ordens de grandeza aquela do ácido sulfúrico, possibilitando a realização do processo a temperaturas moderadas com baixas concentrações de catalisador [64].

A atividade relativa de HPA de estrutura do tipo Keggin depende de vários fatores como a força acídica, potencial de oxidação e estabilidade térmica e hidrolítica e é com base nestes que se determina qual o melhor HPA para ser utilizado na catálise. Existem no entanto

algumas limitações à utilização de HPA na catálise homogênea, nomeadamente a dificuldade de recuperação do catalisador e o elevado custo, muito superior ao dos ácidos minerais [64].

Existem ao todo três tipos de catálise com HPA sólidos, todos eles representados na **Figura 3**. A **Figura 3 a)** representa a catálise heterogênea simples, isto é que ocorre na superfície do sólido no sistema de poros. As **Figuras 3 b)** e **c)** representam a catálise do tipo bulk. Na catálise pseudo-líquida (**Figura 3 b)**), a difusão das moléculas de reagente no sólido ocorre mais rapidamente do que a reação o que leva à formação de uma fase pseudo-líquida onde a reação catalítica prossegue (o catalisador continua a ser sólido mas comporta-se como um líquido). A catálise do tipo bulk representada na **Figura 3 c)** ocorre quando a difusão de agentes redox é rápida no seio do bulk sólido, nomeadamente, para oxidação catalítica a elevadas temperaturas e todo o sólido participa no ciclo de oxidação-redução. As moléculas de reagente, que se encontram na fase líquida ou gasosa, reagem nos centros ativos dentro do *bulk* sólido onde se verifica uma elevada atividade catalítica [60].

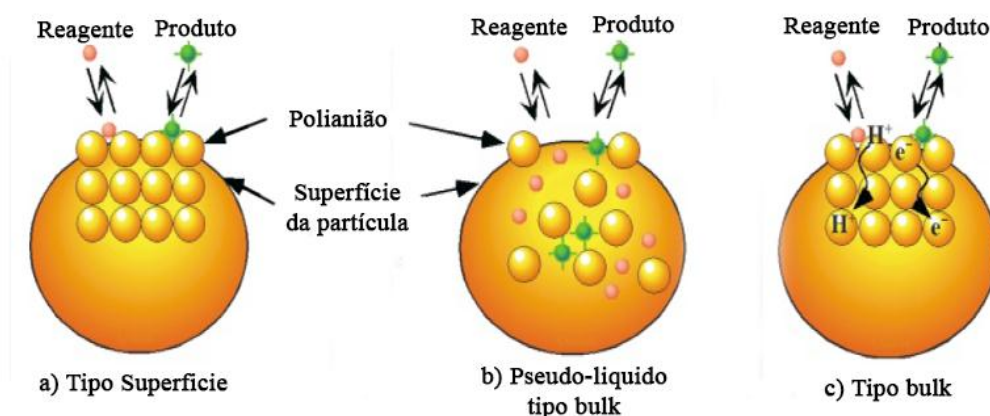


Figura 3- Tipos de catálise com HPA sólidos: **a)** Tipo superfície; **b)** Pseudo-líquida tipo bulk; **c)** Tipo bulk (adaptado de [60]).

Para determinar o tipo de catálise predominante é necessário conhecer a polaridade e tamanho das partículas e as condições em que se processam as reações. Com moléculas pequenas e polares a tendência é que a catálise seja do tipo bulk enquanto que com moléculas apolares a catálise será do tipo superfície [65].

Um dos problemas com a utilização de HPA na catálise heterogénea é a desativação do catalisador devido à formação de depósitos carbonáceos (coque) na sua superfície. A regeneração convencional de catalisadores, com a queima do coque a temperaturas entre 500 a 550 °C, não é aplicável neste caso pois a estabilidade térmica não é suficiente [64, 66]. Para além do problema de desativação, o facto de possuírem uma pequena área superficial e de serem solúveis em solventes polares apresentam-se como desvantagens dos HPA. No entanto, é possível suprimir estas limitações imobilizando os HPA em suportes sólidos insolúveis e com elevada área superficial [60, 64, 65, 67]. O tipo de suporte, a quantidade de HPA e as condições de pré-tratamento determinam a acidez e atividade catalítica destes catalisadores suportados. Entre os suportes adequados encontram-se substâncias neutras ou ácidas tais como carvão ativado, resinas ácidas de troca iónica e a sílica sendo esta a mais utilizada [52, 64]. Também podem ser utilizados suportes básicos como alumina básica e óxido de magnésio mas é preciso ter cuidado nas condições de preparação pois estes compostos tendem a decompor os HPA [60, 67, 68].

2.4. Híbridos orgânicos/inorgânicos

Materiais híbridos podem ser obtidos através da junção de dois ou mais materiais [69]. Desde a Antiguidade que se misturam diferentes tipos de componentes orgânicos e inorgânicos de modo a obter um composto com melhores características (na altura, estas misturas eram realizadas na tentativa de se obterem cores mais brilhantes e garridas que seriam usadas em pinturas) [70].

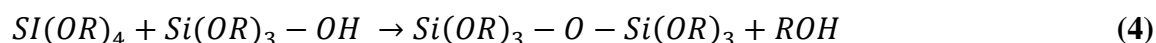
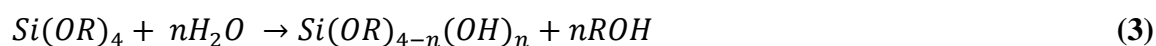
Através da combinação de uma fase inorgânica com polímeros orgânicos é possível obter um híbrido orgânico/inorgânico (HOI). A fase orgânica é termicamente instável mas confere uma baixa densidade, elevada dureza, volume livre e flexibilidade ao híbrido, enquanto a fase inorgânica, apesar de frágil, confere rigidez superficial, força mecânica, transparência e resistência ao calor [71, 72]. É assim possível obter um HOI que possua propriedades térmicas, mecânicas, estruturais, óticas e elétricas resultantes da combinação das partes orgânicas e inorgânicas e até mesmo apresentar novas características que não estavam

presentes nas fases individuais de origem [70]. Para além disto, convém destacar outros aspetos tais como a biocompatibilidade e baixa toxicidade que tornam os HOI muito atrativos para a área da biomedicina [73-75].

As possibilidades de combinação dos constituintes nos híbridos são imensas e permitem obter produtos personalizados de acordo com o objetivo de utilização final, o que se traduz numa versatilidade bastante atraente sob o ponto de vista comercial. Os HOI são utilizados em diversas aplicações tais como sensores químicos, aplicações óticas, biomateriais, revestimentos, aplicações cromatográficas, membranas, materiais compósitos e catálise [56, 69, 74].

Os HOI são normalmente sintetizados utilizando um processo *sol-gel*, uma técnica que apesar de bastante flexível e versátil é relativamente complexa. A sua correta aplicação depende de vários fatores tais como o tempo e a natureza da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, entre outros [71, 74]. Diversas combinações destes fatores resultam em produtos finais bastante diferentes. Este método deve o seu nome ao facto de existir uma transição de um sistema coloidal, isto é, onde existe uma dispersão de partículas coloidais estáveis num fluido (*sol*), para um sistema gelatinoso (*gel*) formado por estruturas rígidas dessas mesmas partículas coloidais ou de cadeias poliméricas [75, 76]. Neste processo, são geralmente utilizados polímeros naturais ou sintéticos, alcóxidos de metal $M(OR)_n$ (onde o M representa Silício (Si), titânio (Ti), alumínio (Al), entre outros e o R representa CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , etc.) e uma pequena quantidade de catalisador ácido ou básico[71]. A escolha dos precursores moleculares recai normalmente sobre soluções de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos sendo estes últimos mais utilizados, particularmente os baseados em silício, denominados tetraalcóxissilanos tais como tetrametoxissilano (TMOS) e tetraetoxissilano (TEOS) [74, 77].

Existem duas etapas básicas que constituem as reações do processo *sol-gel*, a hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol (reação 3) e a condensação desses mesmos grupos (reação 4).



onde R representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (metilo, etilo, propilo, entre outros).

Destas, apenas a primeira etapa está bem estudada pois as reações de condensação iniciam-se antes do fim dessa etapa o que torna o mecanismo bastante complexo com reações de hidrólise e condensação a ocorrerem simultaneamente [75, 78]. Para além destas etapas, existem também outras necessárias para efetuar uma síntese *sol-gel*, nomeadamente, a gelificação, o envelhecimento, a secagem, a estabilização e a densificação [71].

2.4.1. Híbridos de Celulose/Sílica

A celulose é o polímero natural mais abundante no planeta e devido às suas propriedades únicas é muito procurada para aplicações em diferentes áreas [79]. Materiais baseados neste polímero poderão ter o seu valor aumentado através de modificações químicas apropriadas [80]. Tendo em conta a sua abundância e o seu baixo custo, este polímero é um excelente candidato a ser utilizado como matriz polimérica na síntese de híbridos orgânicos/inorgânicos.

A sílica, por outro lado, é um material inorgânico bioativo e biocompatível que quando utilizado como componente inorgânico na síntese de um HOI pode melhorar a sua estabilidade térmica, comportamento lipofílico e a sua afinidade para substratos específicos [72, 80, 81].

Assim, híbridos de celulose/sílica (HCS) podem apresentar as vantagens que se obtêm ao utilizar celulose sem ter os problemas relacionados com degradação a temperaturas relativamente baixas, com perdas de propriedades mecânicas quando humedecidas, baixa isolamento térmica e inferior resistência ao fogo [72, 81]. Os HCS podem ser obtidos através de um processo *sol-gel* utilizando HPA como catalisadores, pasta celulósica branqueada como fonte de celulose e TEOS como precursor de sílica [72, 80]. O resultado obtido com catalisadores ácidos é diferente daquele que se obtêm com catalisadores básicos, nomeadamente no tipo de cadeias obtidas no início do processo, que são mais longas e menos ramificadas no primeiro caso [74]. A sílica é depositada nas fibras sob a forma de uma

película fina ou como partículas discretas. Sob condições otimizadas foi possível incorporar 40-60% de sílica na matriz de celulose o que aumentou a sua hidrofobicidade e melhorou as suas propriedades térmica e mecânicas [72, 80].

2.4.1.1. Híbridos de celulose/sílica funcionalizados com POM

Os POM e mais particularmente os HPA são potenciais catalisadores para reações de oxidação principalmente quando suportados. Entre os suportes preferidos destaca-se a sílica pelo que também poderá utilizar-se um híbrido de celulose/sílica para suportar os HPA (**Figura 4**). Para tal adiciona-se uma mistura de TEOS e 5% de trietoxipropilaminosilano na síntese sol-gel de modo a permitir a ancoragem electrostática dos HPA aos grupos amina à superfície dos HCS. Isto resulta num híbrido baseado em celulose com propriedades catalíticas (oxidativas ou acídicas) que não apresenta as desvantagens dos HPA, pois estas são colmatadas com as características do suporte.

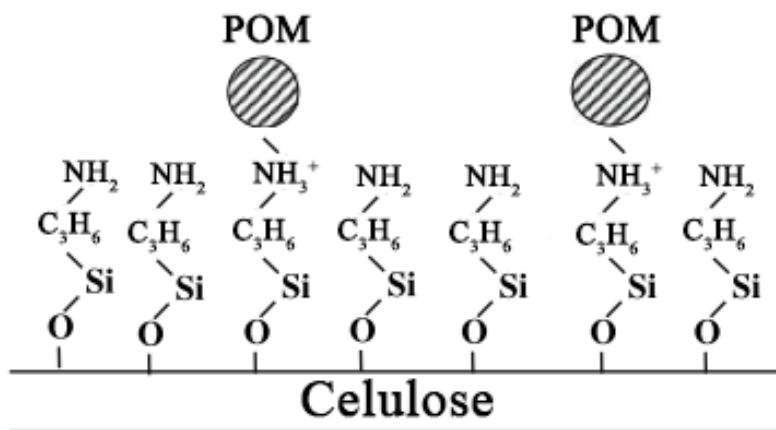


Figura 4- Representação esquemática de um HCS com POM (adaptado de [65]).

Estudos realizados com POM suportados em HCS, nomeadamente com HCS- $PMo_{11}V$ e HCS- $PMo_{10}V_2$, revelaram um grande potencial para a remoção de VOC do ar [82]. Atingiram-se conversões de formaldeído muito elevadas (aproximadamente 100%) mesmo

para concentrações na ordem dos 500 ppm, com oxidação completa sendo CO_2 e H_2O os únicos produtos da reação identificados [82].

HCS com POM contendo ruténio demonstraram ser catalisadores eficientes na oxidação de vários substratos orgânicos com oxigénio molecular e outros oxidantes, apesar do rácio molar tungsténio/ruténio ser bastante baixo (W:Ru de 9:1 ou 5:1) [83, 84]. Recentemente foram sintetizados HCS com POM contendo maior quantidade de (W:Ru de 9:4), apresentando estes um enorme potencial de utilização na oxidação catalítica, o que se pretende testar com este trabalho [85].

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os métodos experimentais, materiais e reagentes utilizados na determinação da capacidade de oxidação de formaldeído, por parte dos catalisadores HCS- α -[SiW₉Ru₄] (ALFA) e HCS- β -[SiW₉Ru₄] (BETA).

3.1. Reagentes e materiais

A marca e pureza dos reagentes utilizados na realização deste trabalho encontram-se identificados na **Tabela 3**. Prepararam-se soluções aquosas de NaOH (0,1 M), HCl (0,1 M), Na₂SO₃ (15% m/m) e NH₂OH.HCl (1% e 10% m/m).

Tabela 3- Marca e pureza dos reagentes utilizados.

Composto	Número CAS	Marca	Pureza
Hidróxido de sódio (NaOH)	1310-73-2	Fisher Scientific	PA
Solução aq. de ácido clorídrico (HCl)	7647-01-0	Acros	37%
Sulfito de sódio (Na ₂ SO ₃)	7757-83-7	--	PA
Solução aq. de formaldeído (CH ₂ O)	20-00-0	Sigma-Aldrich	37%
Hidrocloreto de hidroxilamina (NH ₂ OH.HCl)	5470-11-1	Acros	>99%
Ascarite	81133-20-02	Acros	PA
Perclorato de magnésio (Mg(ClO ₄) ₂)	10034-81-8	Riedel-de Haen	>83%

Foram utilizados os híbridos HCS- α -[SiW₉Ru₄], HCS- β -[SiW₉Ru₄] e HCS-C₃H₆-NH₂ (AMINA), cedidos pelo Dr. José Gamelas e preparados conforme descrito na literatura [85].

Pesou-se e mediu-se o diâmetro de um tubo de teflon e colocou-se cerca de 100 mg de híbrido dentro do mesmo tapando as extremidades com lã de vidro (**Figura 5**). Mediu-se o comprimento da secção com híbrido. Todos os tubos tinham um comprimento, diâmetro e empacotamento semelhante (aproximadamente 13 cm, 0,4 cm e 0,07 g_{cat}/cm³_{tubo} respetivamente).



Figura 5- Fotografia dos tubos de teflon com os catalisadores **a)** HCS- α -[SiW₉Ru₄] e **b)** HCS- β -[SiW₉Ru₄].

Para identificação dos produtos de reação, prepararam-se dois tubos, um com Ascarite e outro com Perclorato de Magnésio, ambos fechados nas extremidades com lã de vidro, como se pode observar na **Figura 6**.

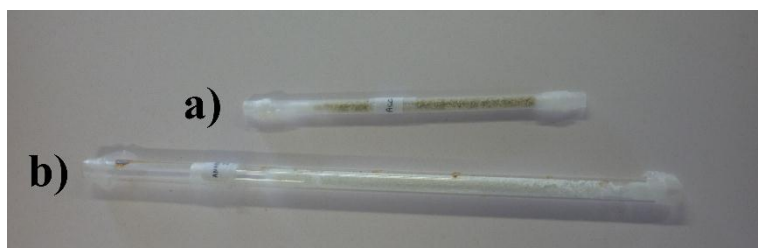


Figura 6- Fotografia dos tubos com **a)** Ascarite e **b)** Perclorato de Magnésio.

3.1.2. Geração de formaldeído no estado gasoso

Como o formaldeído é um potencial agente cancerígeno este procedimento foi efetuado dentro da hotte e com os devidos cuidados de proteção (luvas, bata e óculos).

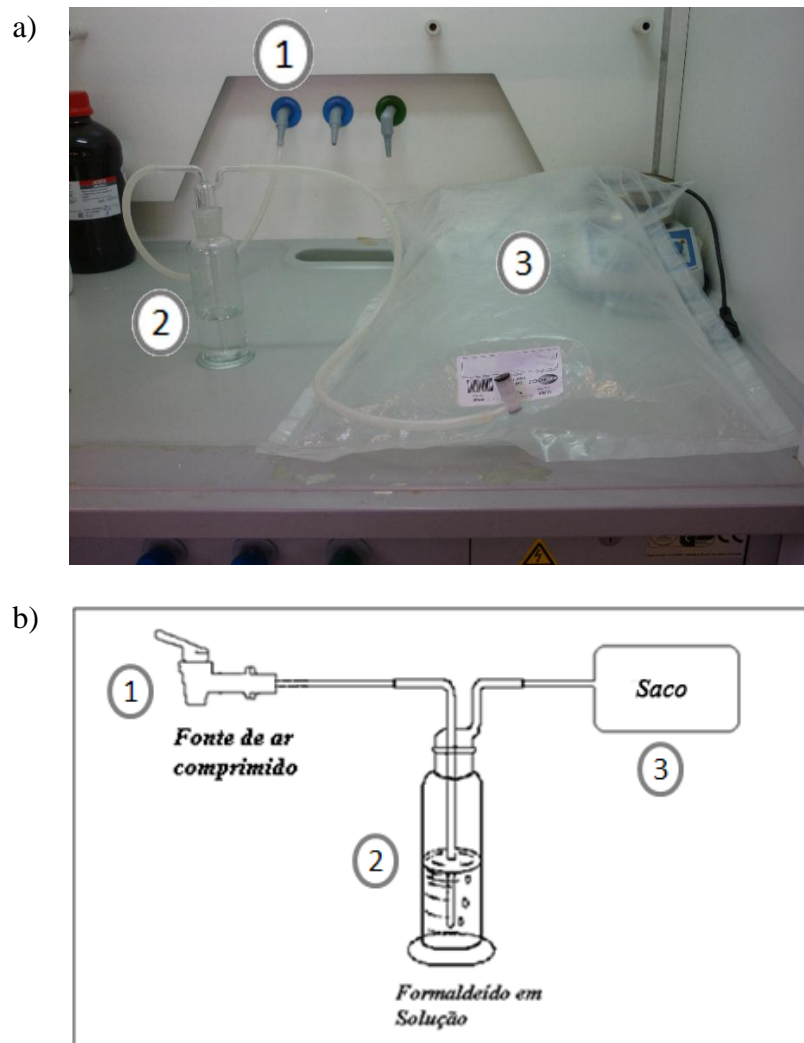


Figura 7- Montagem experimental para a geração de CH_2O no estado gasoso **a)** Fotografia; **b)** Esquema.

Efetuu-se a montagem representada na **Figura 7**. Através do tubo (1) é borbulhada uma corrente de ar comprimido no frasco (2) que contém uma solução aquosa de formaldeído

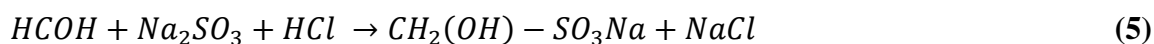
(37%), para recolha do CH₂O num saco de teflon (3) de capacidade máxima de 25 dm³. O caudal utilizado foi baixo de modo a promover um maior tempo de contacto entre as duas fases, permitindo assim obter uma maior concentração de formaldeído na fase gasosa (demorou-se aproximadamente 20 minutos de cada vez para encher o saco).

3.2. Métodos para a quantificação de CH₂O

3.2.1. Método do sulfito

Realizaram-se duas titulações: um ensaio sem CH₂O e um ensaio com CH₂O. Para a solução sem CH₂O adicionaram-se, num Erlenmeyer de 250 mL, 20,0 mL de HCl (0,1 M), 50,0 mL de Na₂SO₃ (solução aquosa a 15% m/m) e 50,0 mL de água. Titulou-se o HCl com NaOH (0,1 M), registando-se os pares de valores pH/Volume de NaOH com um potenciómetro equipado com eléctrodo de vidro (Hanna Instruments HI9321 com eléctrodo Sentek). Representou-se a curva pH/V_{NaOH} e calculou-se o ponto de equivalência conforme descrito no **Anexo A.1**.

Para o ensaio com CH₂O, pipetou-se 1,0 mL da solução de formaldeído (37% m/m) para um balão volumétrico de 100 mL e fez-se o volume com água. Adicionou-se 10,0 mL desta solução a 50,0 mL de Na₂SO₃ (solução aquosa a 15% m/m), 20,0 mL de HCl (0,1 M) e H₂O (50,0 mL) ocorrendo a reação representada em **5**.



Titulou-se o excesso de HCl com NaOH (0,1 M), e registou-se novamente os pares de valores pH/V_{NaOH} para se calcular o ponto de equivalência.

Com a diferença de valores do ponto de equivalência entre as titulações (com e sem CH₂O) é possível calcular a concentração de formaldeído na solução, utilizando a equação 6.

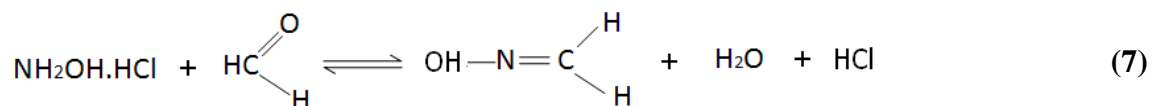
$$C_{CH_2O} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{NaOH} \cdot M_W}{V_a} \quad (6)$$

Onde, C_{CH₂O} representa a concentração de formaldeído, V₁ e V₂ os volumes de NaOH gastos nas titulações das soluções com e sem formaldeído respectivamente, C_{NaOH} a concentração da solução aquosa de NaOH, M_w a massa molecular do formaldeído e V_a o volume retirado da solução aquosa de formaldeído a 37% m/m.

3.2.2. Método da hidroxilamina

Realizaram-se duas titulações: um ensaio sem CH₂O e um ensaio com CH₂O. Preparou-se uma solução de NaOH (0,01 M) por diluição da solução de 0,1 M. Num copo de 100 mL adicionou-se 20,0 mL NH₂OH.HCl (1% m/m) e 10,0 mL de H₂O. Titulou-se potenciométricamente com NaOH (a 0,01 M) e anotou-se os pares de valores pH/V_{NaOH} de modo a se determinar o ponto de equivalência (**Anexo A.1**).

Diluiu-se 1 mL da solução de CH₂O (a 37% m/m) num balão volumétrico de 100 mL. Adicionou-se 1,0 mL da solução de CH₂O (a 0,37% m/m) a 10,0 mL de H₂O e 20,0 mL de NH₂OH.HCl (a 1% m/m) ocorrendo a reação representada em 7.



Titulou-se o HCl formado com NaOH (0,01 M) para determinar o ponto de equivalência (**Anexo A.1**).

Com a diferença de valores do ponto de equivalência entre as titulações (com e sem CH₂O) é possível calcular a concentração de formaldeído na solução, utilizando a equação 6.

3.3. Testes com os híbridos

A concentração de formaldeído no saco foi determinada antes de cada ensaio catalítico. Para tal, ligou-se o saco de teflon (1) diretamente ao frasco de recolha (3) que continha 100,0 mL de água e 10,0 mL de NH₂OH.HCl (a 10% m/m). A saída do frasco de recolha foi ligada ao gasómetro (4), que continha aproximadamente 10 dm³ de água, de modo a determinar o caudal de CH₂O que atravessa o híbrido (**Figura 8** sem o tubo com híbrido, estando o saco diretamente ligado ao frasco de recolha).

Após verificar a estanquicidade do sistema, abriu-se a torneira do saco (caudal próximo de 0,25 dm³/min) até o nível do gasómetro baixar 5 dm³ (correspondendo a um ciclo) e fecharam-se as torneiras do saco e do gasómetro. Pipetaram-se 2 amostras de 25,0 mL do frasco de recolha (3) e titularam-se até atingirem um valor de pH igual ao do ponto de equivalência da solução sem CH₂O (Branco 1 e 2, **Anexo B**).

De seguida, introduziu-se o tubo contendo AMINA entre o saco e o frasco de recolha (**Figura 8**) e efetuou-se o procedimento anterior (ensaio designado Amina, **Anexo B**). No fim, repetiu-se mais uma vez a experiência sem o tubo com AMINA (Branco 3, **Anexo B**) de modo a quantificar o formaldeído contido no saco antes e depois do ensaio com híbrido.

Repetiu-se o procedimento anterior substituindo o tubo com AMINA pelo tubo com ALFA e pelo tubo com BETA. Para cada teste com híbrido realizaram-se sempre 3 testes em branco (sem híbrido).

Para regenerar os materiais foi utilizada uma purga com uma corrente de ar comprimido que atravessa o tubo com híbrido, durante 4 horas com um caudal semelhante ao utilizado nos ensaios com os híbridos (aproximadamente 0,25 dm³/min).

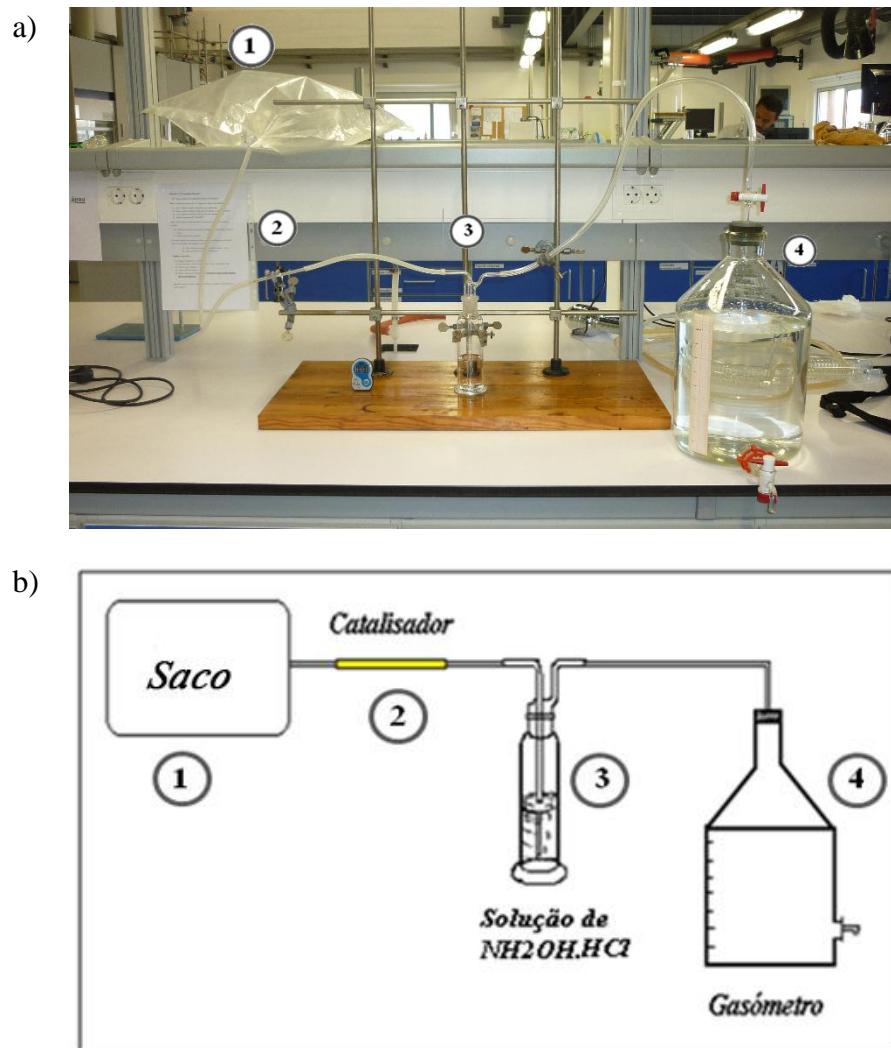


Figura 8- Montagem experimental para os testes com os catalisadores **a)** Fotografia; **b)** Esquema.

3.4. Análise dos produtos da reação

Para determinação das concentrações de CH_2O e CO_2 no saco, ligou-se o saco de teflon (1) diretamente ao frasco de recolha (3) que continha 100,0 mL de água e 10,0 mL de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (a 10% m/m). Ligou-se a saída do frasco de recolha a um tubo com perclorato de magnésio (4) ligado ao tubo com Ascarite (5) que estava conectado ao gasómetro (6) (**Figura 9** sem o tubo de catalisador).

Verificou-se se não existiam fugas e abriu-se a torneira do saco até o nível do gasómetro baixar 5 dm³ (correspondendo a um ciclo e demorando aproximadamente 20 minutos) e fecharam-se as torneiras do saco e do gasómetro. Pipetaram-se 2 amostras de 25 mL do frasco de recolha e titularam-se até atingirem um valor de pH igual ao do ponto de equivalência da solução contendo apenas 100,0 mL de H₂O e 10,0 mL de NH₂OH.HCl (10%). Pesou-se o tubo com Ascarite antes e depois deste ensaio.

De seguida, ligou-se o tubo com ALFA (2) ao saco e ao frasco de recolha e repetiu-se o procedimento anterior. A diferença de peso do tubo de Ascarite no ensaio sem catalisador e com catalisador permite calcular a quantidade de CO₂ libertada na reação de oxidação de CH₂O.

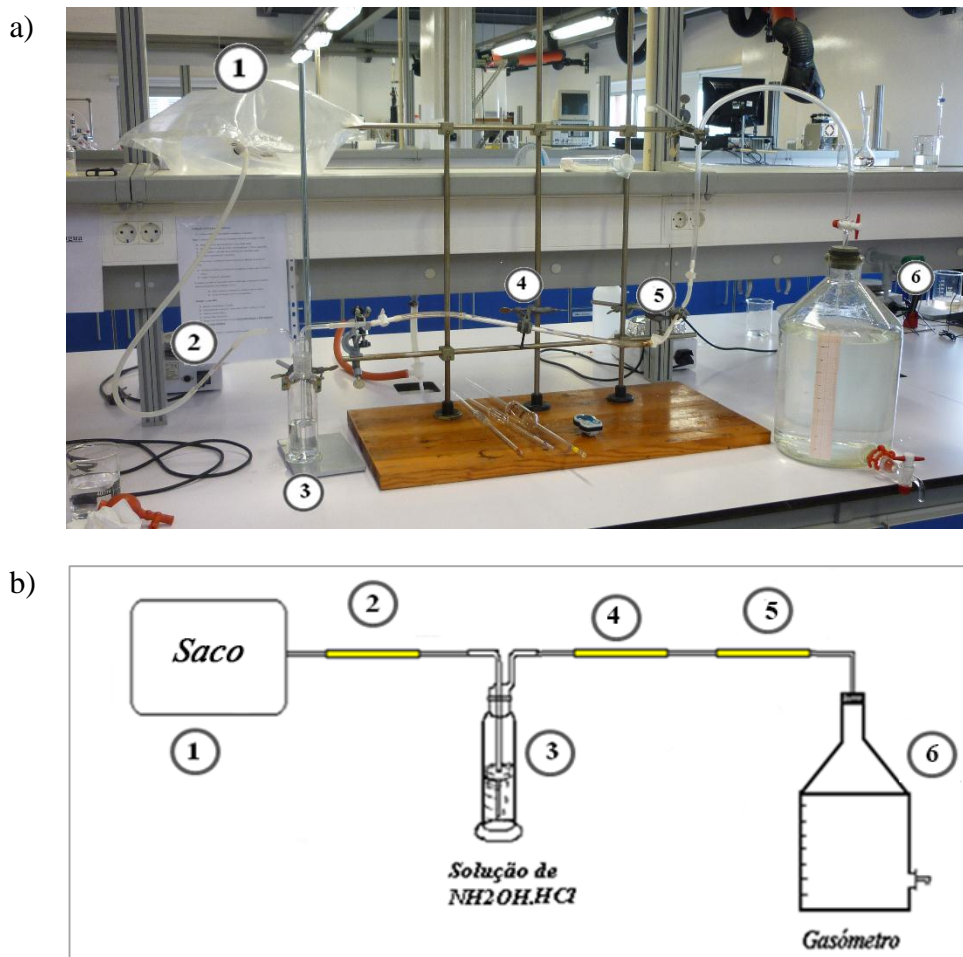


Figura 9- Montagem experimental para a deteção de CO₂ e H₂O a) Fotografia; b) Esquema.

4. Resultados e Discussão

4.1. Métodos para a quantificação de CH₂O

Embora existam vários métodos para a detecção de formaldeído, maioritariamente técnicas espectrofotométricas, estes não são adequados à fase gasosa e têm elevado custo [86, 87].

Foram escolhidos dois métodos potenciométricos para quantificação do CH₂O convertido, o método do sulfito e o método da hidroxilamina. O método do sulfito envolve a reação de CH₂O com sulfito de sódio (reação 5) na presença de um excesso de HCl que é titulado com uma solução de NaOH e exige um tempo de reação elevado não sendo adequado para este trabalho. Assim, utilizou-se este método apenas para verificar a validade e fiabilidade do método da hidroxilamina (que exige um menor tempo de contacto), onde o CH₂O reage com hidrocloreto de hidroxilamina (reação 7) titulando-se o HCl formado com uma solução de NaOH.

Estudos realizados anteriormente sugerem a titulação ácido-base utilizando indicadores de pH como a timolftaleína e o alaranjado de metilo [82]. Neste trabalho verificou-se que a mudança de cor do indicador não era brusca, criando dificuldades na identificação precisa do ponto de viragem. Assim optou-se pela realização de titulações potenciométricas e como tal foi necessária a otimização deste método.

Na **Figura 10** observam-se os resultados do método do sulfito obtidos nas titulações de duas soluções, uma apenas com sulfito de sódio, HCl e água (teste em branco) e a outra com a adição de 10,0 mL de uma solução de formaldeído diluída a 1%. Determinou-se o ponto de inflexão (como descrito no **Anexo A.1**). Usando a diferença de volumes de NaOH gastos nas titulações das duas soluções (com e sem formaldeído) no ponto de equivalência (10,3 e 21,6 mL respetivamente), determinou-se a concentração da solução inicial de formaldeído (339 g/dm³).

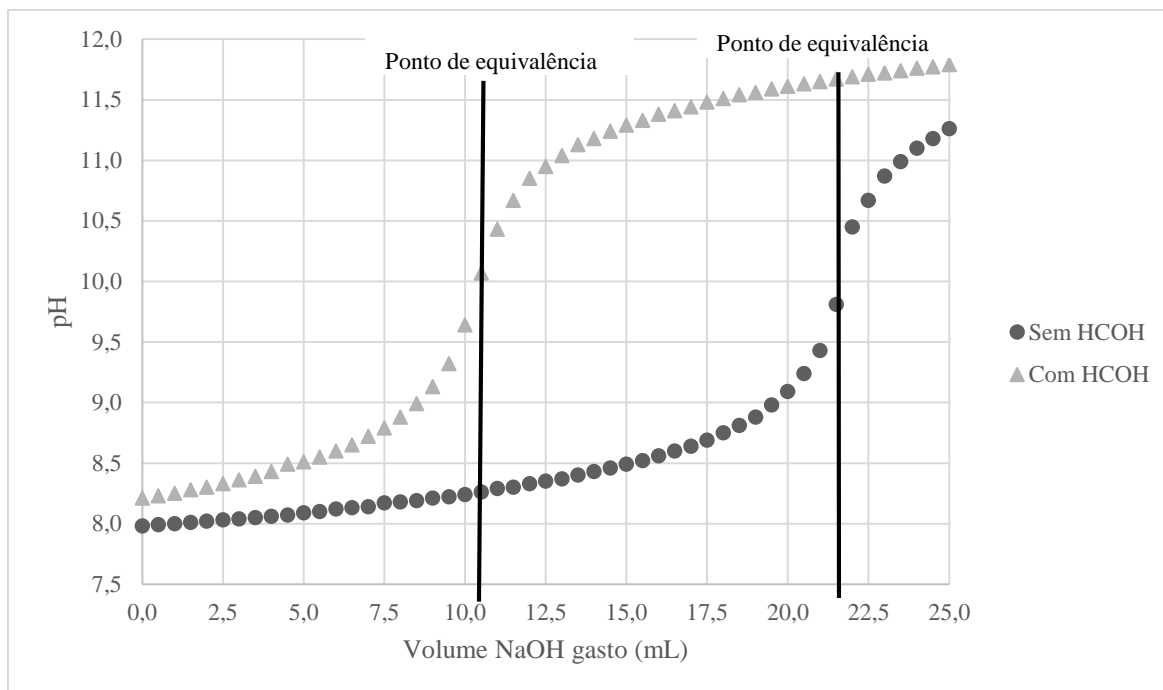


Figura 10- Resultados das titulações potenciométricas realizadas para o método do sulfito.

Na **Figura 11** estão representados os resultados para o método da hidroxilamina. Mais uma vez, foram realizadas duas titulações, uma apenas com água e hidrocloreto de hidroxilamina (teste em branco) e outra com a adição de 1,0 mL de uma solução de formaldeído diluída a 1%. No teste em branco a solução já está na zona de viragem antes de se adicionar qualquer NaOH e portanto tomamos o ponto inicial como ponto de equivalência. A diferença de volume gasto na titulação para a solução com formaldeído é de 9,4 mL o que se traduz numa concentração de 282 g/dm^3 de formaldeído na solução inicial.

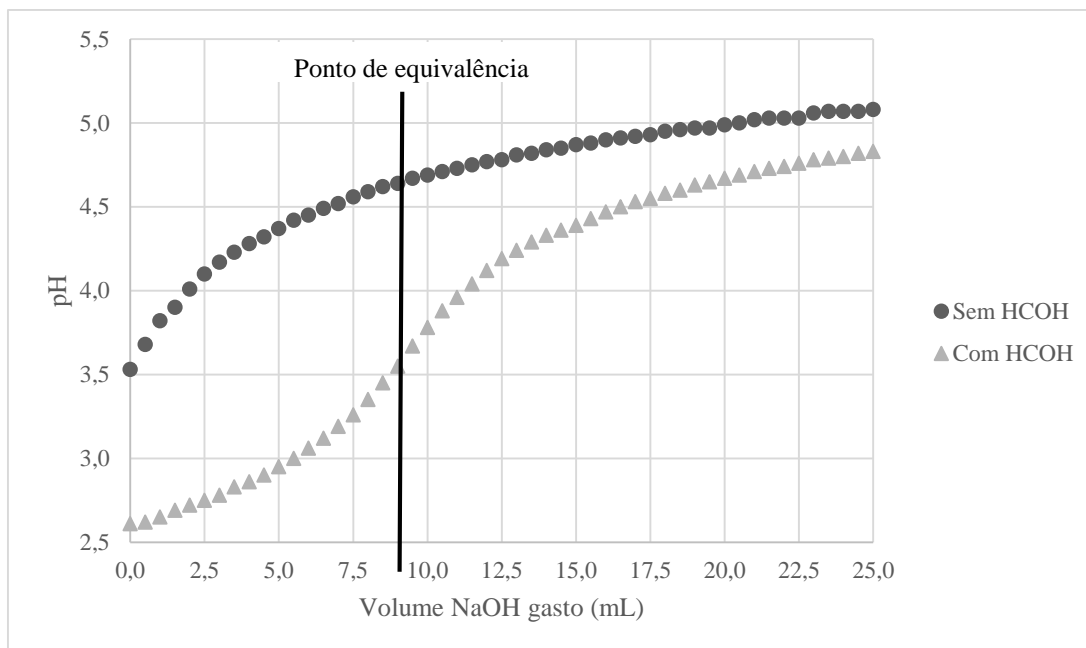


Figura 11- Resultados das titulações potenciométricas realizadas para o método da hidroxilamina.

A concentração de formaldeído em solução obtida pelo método do sulfito foi de 339 g/dm^3 enquanto que pelo método da hidroxilamina foi de 282 g/dm^3 o que indica a existência de um erro quando se utiliza o segundo método. Este erro poderá ser originado pela rápida formação de um estado de equilíbrio no método da hidroxilamina (reação 6 é reversível), o que se traduz numa menor quantidade de HCl livre para reagir com o NaOH, originando assim valores mais baixos de quantidade de formaldeído quando comparados com aqueles obtidos no método do sulfito. No entanto, uma vez que no sistema utilizado o tempo de contacto era bastante baixo, foi necessário utilizar o método da hidroxilamina para quantificar o CH_2O .

4.2. Ensaios com os híbridos

Para testar os híbridos começou-se por otimizar o caudal da corrente gasosa (formaldeído) a ser utilizado para garantir a reprodutibilidade dos ensaios. Para tal, realizaram-se vários ensaios em branco (sem tubo de híbrido) a caudais diferentes e compararam-se as

concentrações de CH₂O obtidas pelo método da hidroxilamina (**Tabela 4**). Como é possível observar, com um caudal de 0,13 dm³/min existe um maior desvio das concentrações de CH₂O em relação à média. Isto acontece pois ao realizar diversos ensaios com este caudal obtiveram-se duas concentrações de CH₂O, cerca de 7,4x10⁻⁴ g/dm³ e cerca de 9,3x10⁻⁴ g/dm³. Este problema já não existiu nos caudais de 0,25 dm³/min e 0,50 dm³/min. Nestes dois, o valor obtido para a quantidade de formaldeído foi superior para o de 0,25 dm³/min o que pode indicar que um caudal de 0,5 dm³/min seria demasiado elevado não permitindo que todo o formaldeído reagisse ao passar pela solução de hidroxilamina. Consequentemente decidiu-se utilizar um caudal de 0,25 dm³/min em todas as experiências.

Tabela 4- Concentrações de CH₂O obtidas com diferentes caudais de corrente gasosa.

Caudal (dm ³ /min)	$C_{CH_2O} \times 10^4$ (g/dm ³)	Desvio Padrão $\times 10^4$ (g/dm ³)	Nº de ensaios
0,13	8,49	0,955	10
0,25	12,4	0,160	4
0,50	8,12	0,229	3

Como nem todo o material presente nos tubos participa ativamente na reação, é importante saber qual a percentagem de fase ativa na oxidação do formaldeído. Na **Tabela 5** são apresentadas as massas de material híbrido nos tubos utilizados, assim como a percentagem e massa da fase ativa, nomeadamente a quantidade de grupos NH₂ (no caso do AMINA) e de POM (catalisadores ALFA e BETA). Refira-se que a quantidade de grupos amina foi calculada (**Anexo A.2**) tendo em conta a reação **8** e o facto de que 105,7 mg de material adsorveu 5,02 mg de formaldeído ao longo das experiências realizadas neste trabalho até se saturar completamente.

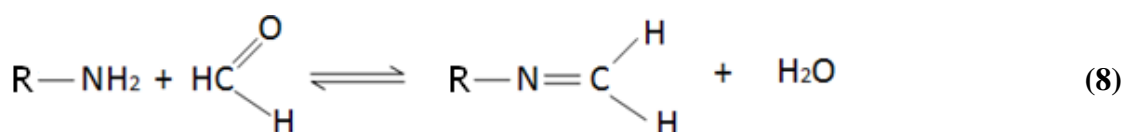


Tabela 5- Massas de catalisador e de POM presentes nos tubos utilizados.

Híbrido	m _{total} (mg)	% catalisador	m _{act} (mg)
AMINA	105,7	2,5	2,642
BETA	100,5	1,4*	1,407
ALFA	112,1	1,4*	1,569

*Dados fornecidos pelo Dr. José Gamelas (não publicados).

4.2.1. Remoção de CH₂O por adsorção com AMINA

Inicialmente foram realizados vários ensaios com AMINA estando os resultados apresentados na **Figura 12**.

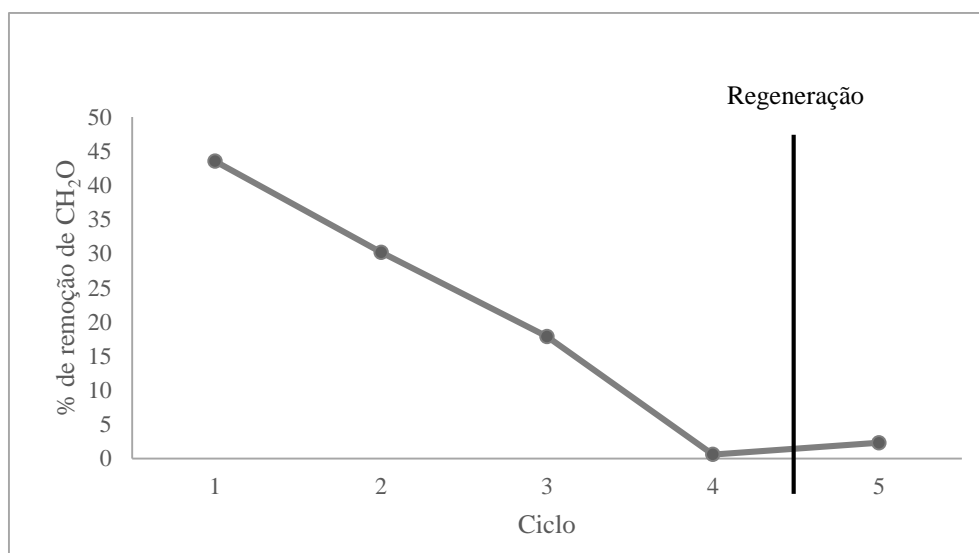


Figura 12- Percentagens de remoção de CH₂O obtidas nos ensaios com o híbrido AMINA.

No primeiro ciclo é removido 44% do formaldeído, existindo uma diminuição progressiva nos valores de remoção conforme se vão realizando mais ciclos consecutivos. Esta diminuição rápida deve-se à saturação dos grupos amino originada pelo facto de estarmos

perante um fenómeno de quimissorção e devido às elevadas concentrações de CH_2O utilizadas nestes ensaios. Foi realizada uma purga em que se passou ar comprimido pelo tubo com AMINA (durante 4 horas, utilizando um caudal semelhante ao utilizado nas experiências com formaldeído), verificando-se que após essa purga existe uma pequena recuperação de atividade, mas com valores muito baixos quando comparados com os valores iniciais (5% do valor do 1º ciclo). Este fenómeno pode ser explicado pela dessorção parcial de formaldeído aquando da passagem de ar à temperatura ambiente.

4.2.2. Conversão de CH_2O com o catalisador BETA

Para testar o catalisador BETA utilizou-se o mesmo procedimento do que para o híbrido AMINA apresentando-se os resultados na **Figura 13**.

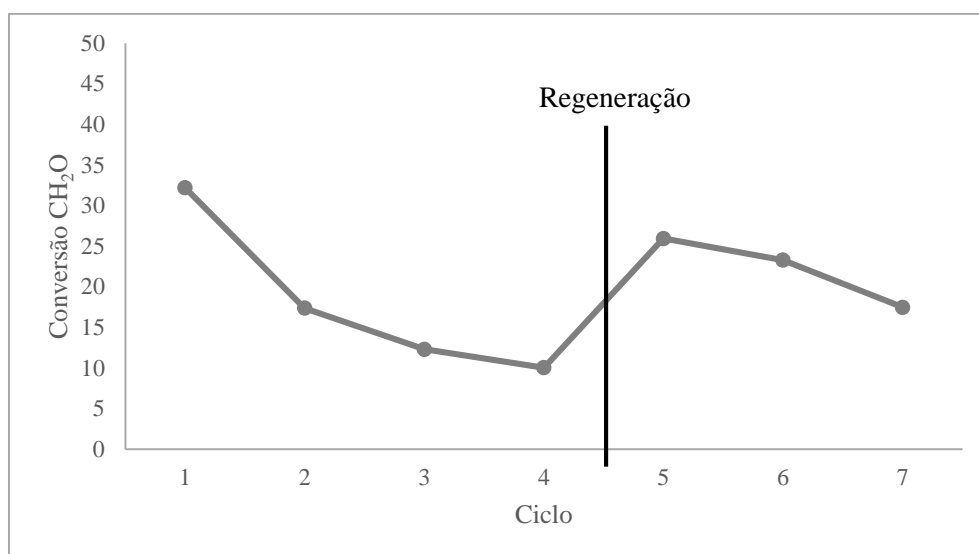


Figura 13- Conversões de CH_2O obtidas nos ensaios com o catalisador BETA.

No primeiro ciclo obteve-se uma conversão de formaldeído na ordem dos 32%. Este valor diminuiu para 17% no segundo ensaio e para 12% no terceiro ensaio. Do terceiro para o quarto ensaio o valor de conversão manteve-se praticamente igual. Foi então realizada uma purga com ar comprimido (durante 4 horas com um caudal semelhante ao utilizado nos testes

com formaldeído), após a qual se verificou uma conversão de aproximadamente 26%, representando uma recuperação de capacidade de conversão de aproximadamente 80% do primeiro ciclo.

Foram realizados mais dois ciclos após a regeneração, no primeiro observa-se uma pequena diminuição no valor de conversão mas no segundo ciclo o decréscimo é mais acentuado. No entanto estes ensaios (6 e 7) foram realizados em dias mais quentes, o que resultou em maior concentração de formaldeído no saco quando comparada com a existente nos outros ensaios, como podemos ver na **Tabela 6**.

Tabela 6- Concentrações de CH₂O existentes nos sacos nos testes ao catalisador BETA.

Ciclo	[CH ₂ O]x10 ⁶ (g/dm ³)	Temperatura ambiente (°C)
1	11,0	19,7
2	10,9	19,7
3	11,0	19,4
4	10,1	19,4
5	10,0	19,6
6	12,8	20,7
7	12,8	20,8

Note-se que não existe uma relação clara entre a temperatura e a concentração de CH₂O no saco com pequenas variações de temperatura. Isto acontece pois a concentração do formaldeído no saco é também influenciada pelo caudal de ar alimentado ao frasco de recolha de formaldeído (aquando da geração de formaldeído no estado gasoso), sendo este difícil de manter constante em todas as experiências.

Contudo os resultados obtidos permitem concluir que existe a conversão de CH₂O na presença do catalisador e a possibilidade de regeneração deste em condições suaves.

4.2.3. Conversão de CH_2O com o catalisador ALFA

Para testar o catalisador ALFA utilizou-se o mesmo procedimento do que para o híbrido AMINA estando os resultados apresentados na **Figura 14**.

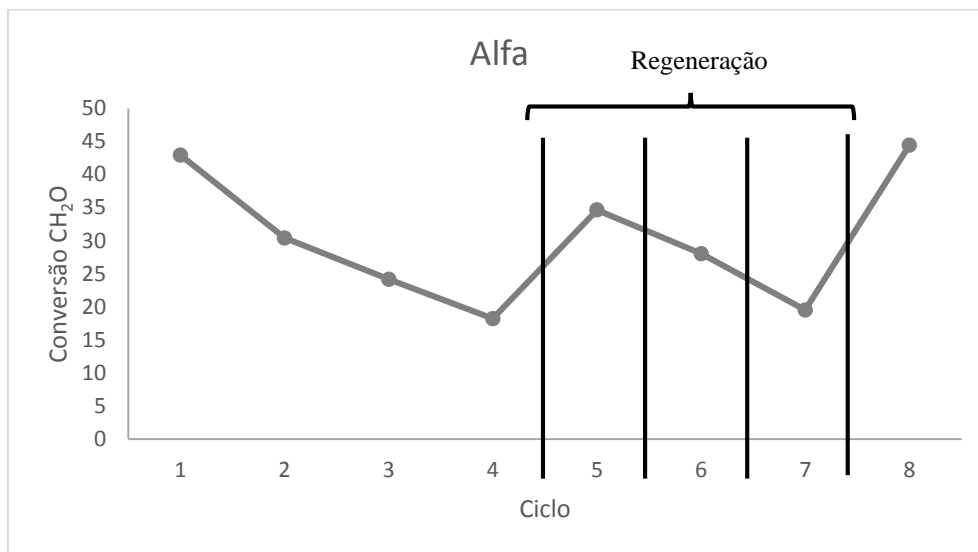


Figura 14- Conversões de CH_2O obtidas nos ensaios com o catalisador ALFA.

No primeiro ciclo obteve-se uma conversão de aproximadamente 43%, tendo este valor diminuído com o aumento de número de ciclos efetuados atingindo o valor de 18% no quarto ciclo. Após este ciclo foram realizadas duas purgas com ar comprimido (durante 4 horas com um caudal semelhante ao utilizado nos testes com formaldeído) que resultaram num aumento do valor de conversão para 35% (correspondente a aproximadamente 80% do valor obtido no primeiro ciclo) e para 28% (correspondente a aproximadamente 80% do valor da conversão após a primeira purga). Estes resultados indicam uma muito boa capacidade de regeneração deste catalisador.

Realizou-se também uma purga com oxigénio puro (99,99%) durante duas horas. Esta purga resultou num valor de conversão de 20% (ensaio 7), que se traduz numa recuperação de capacidade de conversão inferior aquele obtido nas purgas com ar comprimido (70% do valor de conversão atingido no ciclo anterior).

De modo a confirmar a influência do tempo de purga na recuperação de atividade catalítica por parte do catalisador realizou-se mais uma purga com ar comprimido com a duração de 6 horas e obteve-se um valor de conversão de CH_2O de 44%. Este valor de conversão é superior àquele obtido não só no ciclo anterior mas até ao do primeiro ciclo. O facto da conversão ser superior aquela obtida no primeiro ciclo poderá ter origem realização de apenas um ensaio em branco (enquanto que nos outros ensaios foram realizados três) levando a que a concentração de formaldeído no saco possa ser ligeiramente diferente daquela utilizada como base para estes cálculos.

4.2.4. Comparação da capacidade de remoção de CH_2O dos híbridos utilizados

Os ensaios com os híbridos foram realizados em dias distintos, com condições ambientais (temperatura e pressão) diferentes. As concentrações de CH_2O no saco e a temperatura ambiente nos diferentes dias em que foram realizados os ensaios são apresentadas na **Tabela 7**.

Tabela 7- Concentrações de CH_2O presentes no saco (testes aos três híbridos).

Híbrido	$C_{\text{CH}_2\text{O}} \times 10^6 \text{ (g/dm}^3\text{)}$	Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)
AMINA	8,00-8,51	16,0-16,6
ALFA	8,93-12,7	16,3-22,0
BETA	9,95-12,8	19,4-20,8

As diferenças de concentrações de CH_2O no saco entre os vários ensaios devem-se à diferença da temperatura ambiente entre os dias em que foram realizados os ensaios e às diferenças de caudal de ar utilizado na geração de formaldeído no estado gasoso. Estas diferenças de concentração inicial de reagente podem influenciar os resultados obtidos (nas

conversões) uma vez que concentrações superiores de CH_2O irão saturar o catalisador mais rapidamente.

As concentrações de formaldeído foram semelhantes nos ensaios dos catalisadores com POM mas superiores quando comparadas com os ensaios com o híbrido AMINA.

Na **Figura 15** podemos observar um resumo dos resultados obtidos na conversão de formaldeído pelo híbrido AMINA e pelos catalisadores ALFA e BETA para os primeiros ensaios e para a primeira purga realizada.

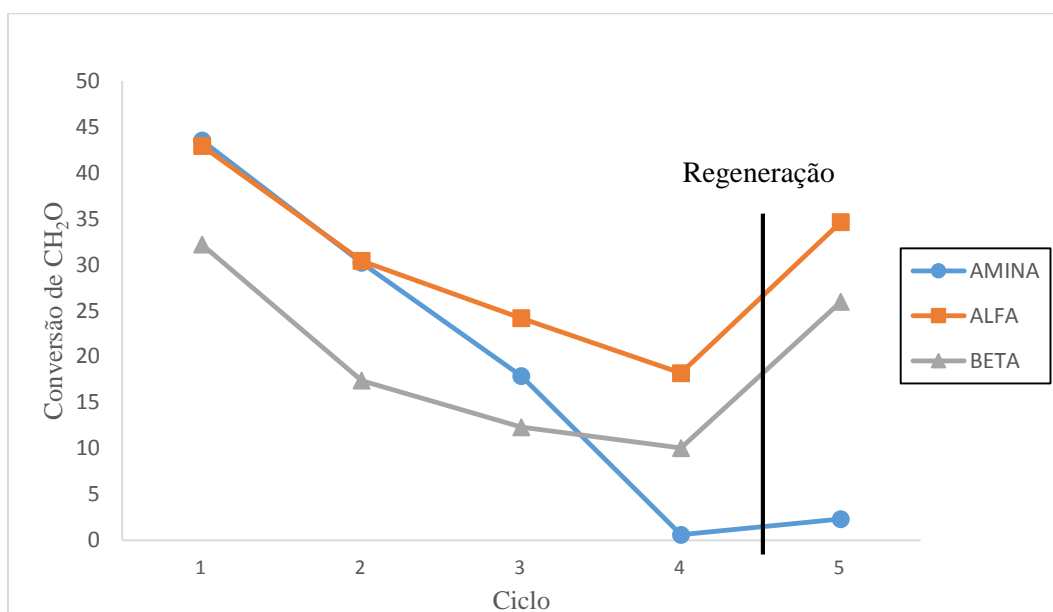


Figura 15- Valores de conversão obtidos nos catalisadores utilizados.

As conversões iniciais obtidas para os híbridos AMINA e ALFA são bastante semelhantes, no entanto, a diminuição de capacidade de conversão é muito menos acentuada no segundo mesmo com as concentrações superiores de formaldeído a que esteve exposto quando comparado com o AMINA. Após quatro ciclos, a conversão de CH_2O era nula quando se utilizava o híbrido AMINA mas ainda se encontrava perto de 18% ao se utilizar o catalisador ALFA.

As purgas realizadas demonstraram que enquanto a capacidade de regeneração da amina é muito diminuta (quase não existe) isto não se verifica no caso do catalisador ALFA, que demonstrou uma boa capacidade de regeneração de capacidade de conversão de CH_2O .

Quando se comparam os resultados obtidos com os híbridos AMINA e BETA verifica-se que a conversão inicial obtida com o catalisador BETA é inferior à obtida com o híbrido AMINA. No entanto a diminuição da capacidade de conversão foi menos acentuada no caso do catalisador BETA tendo até estabilizado nos últimos ciclos efetuados antes da purga num valor de conversão próximo dos 10%. A capacidade de regeneração também foi muito superior no caso do catalisador BETA.

Obtiveram-se melhores resultados com o catalisador ALFA do que com o seu isómero beta, considerando apenas os valores de conversão obtidos por ambos. A capacidade de regeneração foi semelhante em ambos os casos (perto de 80%). Mas é interessante o facto da conversão de CH_2O ter estabilizado nos últimos ciclos efetuados com o isómero beta, algo que não aconteceu com o alfa.

Os valores de conversão iniciais obtidos para o catalisador BETA foram muito inferiores aos apresentados pelos outros híbridos podendo tal facto ter origem numa menor quantidade de grupos NH_2 neste catalisador. Estes grupos não estão todos ligados a moléculas de POM participando também na oxidação do formaldeído (tal como acontece com o híbrido AMINA) e partindo do princípio que estão em menor quantidade, resulta num valor de conversão inferior. Como tal, para comparar o comportamento deste híbrido com os outros, será útil representar valores de conversão corrigidos (**Figura 16**). Estes valores são obtidos removendo-se a diferença entre os valores iniciais de conversão dos catalisadores ALFA e BETA (11%) a todos os valores obtidos para o isómero beta.

Observando a **Figura 16** é possível concluir que para os ciclos iniciais (1, 2 e 3) o catalisador BETA apresenta valores de conversão ligeiramente inferiores ao isómero alfa contudo, devido a uma diminuição menos acentuada ao longo dos ciclos, no quarto e quinto ciclo os valores de conversão obtidos para o catalisador BETA são superiores aos do catalisador ALFA. Assim, o catalisador BETA poderá produzir melhores resultados do que o catalisador ALFA para um maior número de ciclos.

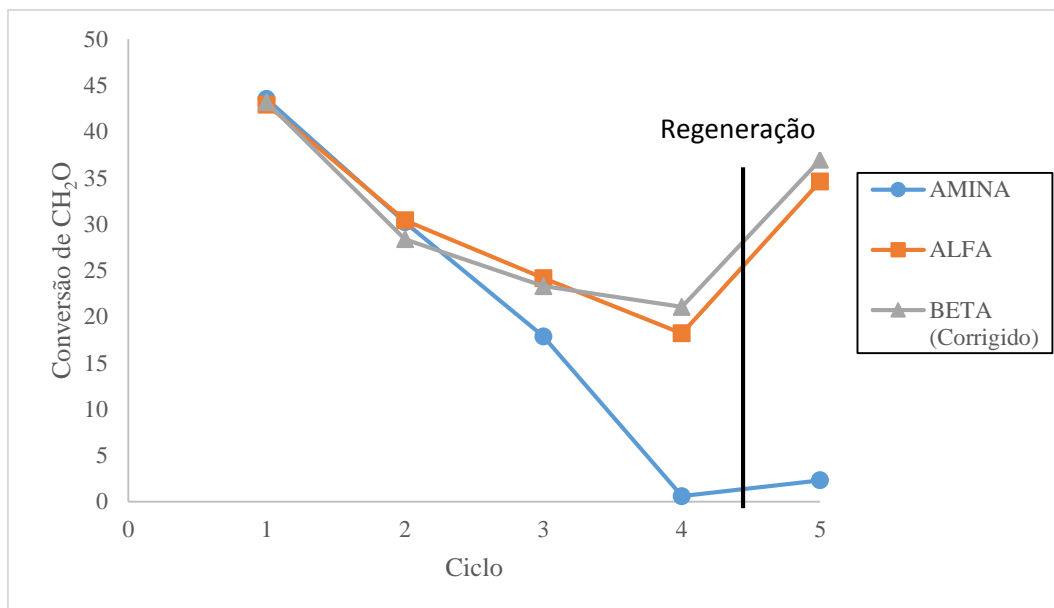


Figura 16- Valores de conversão (corrigidos) obtidos nos catalisadores utilizados.

Como é possível observar na **Tabela 8** as quantidades de formaldeído fornecido e consumido foram mais baixas no caso do híbrido AMINA que mesmo assim apresentou uma redução de capacidade de oxidação mais rápida do que os catalisadores testados.

As quantidades fornecidas foram maiores nos ensaios com o catalisador BETA com maior diferença nos primeiros ciclos. Isto pode ajudar a explicar os valores de conversão mais baixos obtidos com este catalisador em relação aos outros principalmente nos ciclos iniciais.

Olhando para os valores totais é possível observar que o catalisador ALFA converteu cerca de 28% do formaldeído fornecido, valor superior aos 18% e 23% obtidos pelos híbridos BETA e AMINA respectivamente.

Tabela 8- Quantidades de CH₂O fornecidas aos catalisadores e consumidas por estes nos ciclos efetuados.

	AMINA		BETA		ALFA	
Ciclo	CH ₂ O fornecido (mg)	CH ₂ O consumido (mg)	CH ₂ O fornecido (mg)	CH ₂ O consumido (mg)	CH ₂ O fornecido (mg)	CH ₂ O consumido (mg)
1	5,59	2,42	7,26	2,38	5,90	2,46
2	5,32	1,63	7,22	1,41	5,90	1,80
3	5,59	0,97	7,22	0,75	6,29	1,54
4	5,41	0,00	6,69	0,62	6,25	1,10
5	5,28	0,13	6,56	1,67	7,22	2,46
Total (1 a 4)	21,91	5,02	28,38	5,15	24,33	6,91

4.2.5. Comparação das velocidades iniciais de reação

Em catálise heterogênea é usual expressar a velocidade de reação em função da massa de catalisador. No entanto, como neste trabalho a fase ativa não corresponde a todo o catalisador, será também interessante calcular as velocidades de reação em função da massa da fase ativa (POM).

Através de um balanço de massa ao reator catalítico foram deduzidas as equações para o cálculo das constantes cinéticas (9 e 9a) e das velocidades de iniciais de reação (10 e 10a) para a oxidação do formaldeído.

$$k_W = -\frac{Q_0}{W_{cat}} \cdot \ln\left(\frac{C_{AF}}{C_{A0}}\right) \quad (9)$$

$$k_{act} = -\frac{Q_0}{W_{act}} \cdot \ln\left(\frac{C_{AF}}{C_{A0}}\right) \quad (9a)$$

$$r_{0,W} = k_W \cdot C_{A0} \quad (10)$$

$$r_{0,act} = k_{act} \cdot C_{A0} \quad (10a)$$

onde k_w representa a constante cinética por unidade de massa de catalisador, Q_0 o caudal volumétrico à entrada do reator, W_{cat} a massa de catalisador, C_{AF} e C_{A0} as concentrações de formaldeído à saída e à entrada do reator respetivamente, W_{act} a massa de fase ativa, $r_{0,w}$ e $r_{0,act}$ as velocidades iniciais de reação por unidades de massa de catalisador e por unidades de fase ativa respetivamente.

Utilizando-se as equações 9, 9a, 10 e 10a, calcularam-se as constantes cinéticas e as velocidades iniciais de reação para os primeiros cinco ciclos de teste de cada catalisador e a média dos primeiros quatro ciclos estando os resultados explicitados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9- Constantes cinéticas e velocidades iniciais de reação por unidade de massa de catalisador.

Ciclo	$k_w \times 10^1 \text{ (dm}^3 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$			$r_{0,w} \times 10^6 \text{ (mol} \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$		
	AMINA	BETA	ALFA	AMINA	BETA	ALFA
1	14,3	9,66	12,6	11,9	10,6	11,2
2	9,08	4,75	8,19	7,31	5,16	7,31
3	4,83	3,28	6,33	4,11	3,59	6,03
4	0,14	2,73	4,62	0,12	2,74	4,36
5	0,55	8,19	9,46	0,44	8,15	10,4
Média (1 a 4)	7,09	5,10	7,93	5,87	5,53	7,23

Os resultados obtidos para o catalisador BETA são inferiores aos dos outros híbridos, facto originado pelas conversões inferiores nos primeiros quatro ciclos. O catalisador ALFA apresenta uma velocidade média superior à dos outros híbridos testados, correspondendo ao esperado tendo em conta os valores de conversão e quantidades de formaldeído convertido obtidos.

Com o aumento de ciclos a velocidade de reação tende a diminuir (com a exceção do quinto ciclo que corresponde ao ciclo efetuado após regeneração do material), sendo este comportamento o esperado uma vez que com o aumento de ciclos aumenta a saturação dos centros ativos, reduzindo-se assim o número de locais onde pode ocorrer a reação e consequentemente a quantidade de formaldeído convertido.

Expressando a velocidade de reação por quantidade de fase ativa obtemos resultados semelhantes aos anteriores sendo ainda mais notória a diferença entre o isómero alfa e os outros híbridos.

Tabela 10- Constantes cinéticas e velocidades iniciais de reação por unidade de massa de fase ativa.

Ciclo	$k_{act} (dm^3.g_{act}^{-1}.min^{-1})$			$r_{0,act} \times 10^4 (mol.g_{act}^{-1}.min^{-1})$		
	AMINA	BETA	ALFA	AMINA	BETA	ALFA
1	57,2	69,0	89,8	4,77	7,58	8,02
2	36,3	33,9	58,5	2,93	3,69	5,22
3	19,3	23,4	45,2	1,64	2,56	4,31
4	0,57	19,5	33,0	0,05	1,96	3,12
5	2,21	58,5	67,6	0,18	5,82	7,43
Média (1 a 4)	28,4	36,5	56,6	2,35	3,95	5,17

4.3. Produtos resultantes da oxidação de CH_2O com o catalisador ALFA

Para identificar os produtos da reação de oxidação de CH_2O foi utilizado apenas o catalisador ALFA por ter sido aquele que apresentou melhores resultados nos testes anteriores (maior conversão e recuperação da atividade catalítica com purga de ar).

O formaldeído pode ser oxidado a ácido fórmico e/ou dióxido de carbono (reações **11** e **12**) dependendo se a oxidação é total ou parcial.



Na **Tabela 11** estão presentes os resultados dos ensaios realizados com Ascarite com o objetivo de detetar o CO₂ libertado na oxidação do formaldeído.

Tabela 11- Quantidades de formaldeído e CO₂ resultantes dos testes aos produtos de reação com o catalisador ALFA.

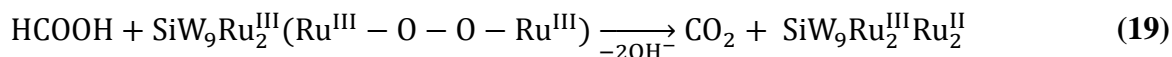
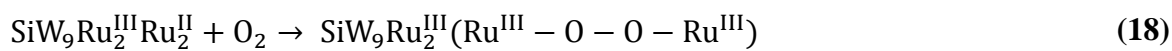
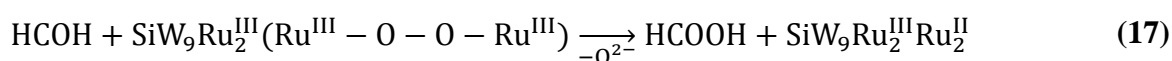
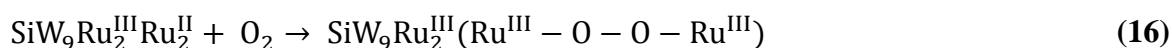
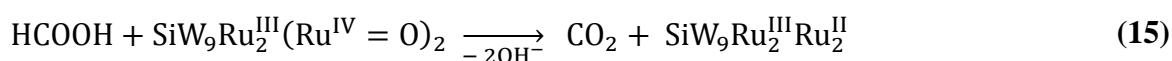
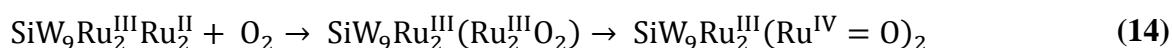
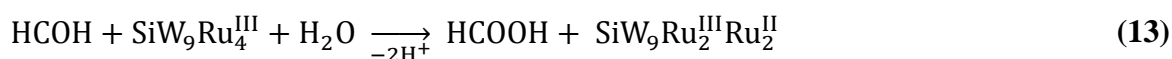
Ciclo	CH ₂ O fornecido (mol)	CH ₂ O consumido (mol)	CO ₂ libertado (mol)
1	2,73E-04	5,28E-05	1,20E-04
2	2,77E-04	1,23E-04	1,20E-04

Note-se que foram realizados testes ao sistema sem catalisador para determinar a concentração de CO₂ presente no saco, de modo a ser possível distinguir a quantidade libertada pela reação da eventualmente proveniente do ar existente dentro do saco com formaldeído.

Como é possível observar, os resultados obtidos no primeiro ensaio são impossíveis uma vez que estamos perante uma estequiometria 1:1 e foi detetada uma maior quantidade de CO₂ do que o CH₂O convertido. Este erro pode ter sido originado por erros de pesagem ou por contaminação da Ascarite com CO₂ entre as pesagens. No segundo ensaio a quantidade de CO₂ libertado é praticamente igual ao CH₂O consumido portanto a oxidação do formaldeído será total ou quase total, sendo os produtos da reação constituídos quase totalmente por CO₂.

4.4. Proposta de mecanismo reacional

Com base nos dados da literatura sobre mecanismos de catálise com POM contendo ruténio é possível propor um mecanismo reacional para o processo de catálise redox ocorrido com os catalisadores ALFA e BETA (reações **13 a 19**) [88, 89].



Como é possível observar, numa primeira etapa ocorre a oxidação do formaldeído por parte do POM (equações **13** e **17**) e numa segunda fase uma reoxidação do POM através da reação com oxigénio (equações **14**, **16** e **18**). É hipoteticamente necessária a presença de vapor de água e oxigénio de modo a que ocorra reação.

É possível observar que estas reações se realizam numa forma cíclica, estando esta representada na **Figura 17** onde S representa o substrato e S_{ox} a forma oxidada do substrato.

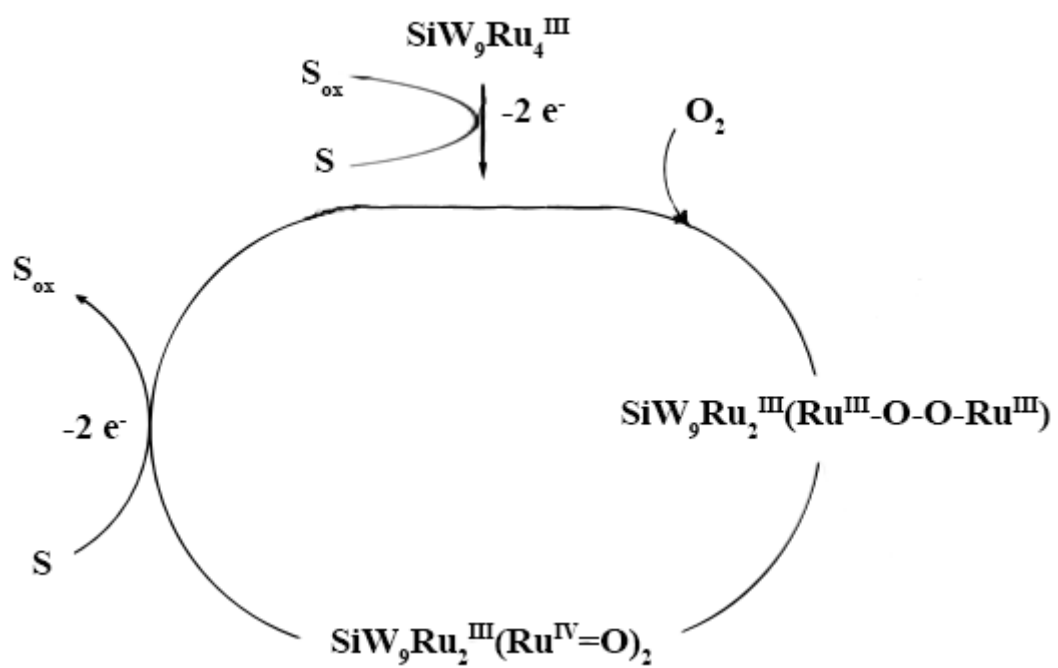


Figura 17 - Representação hipotética do mecanismo reacional.

5. Conclusões e Recomendações

O objetivo deste trabalho consistiu em testar a eficiência catalítica de materiais híbridos de celulose-sílica com polioxometalatos incorporados, na oxidação de formaldeído.

Confirmou-se que o material híbrido que contém sílica aminada participa numa quimissorção de formaldeído, sendo esta reação praticamente irreversível (dessorção muito lenta). Assim, as diferenças no consumo de formaldeído pelo híbrido AMINA (23%) e pelos catalisadores ALFA e BETA (28% e 18% respetivamente) podem ser atribuídas à catálise oxidativa por parte dos POM.

Os valores de conversão de formaldeído obtidos para o catalisador ALFA, apesar de iguais aos de consumo de formaldeído por parte da AMINA no primeiro ciclo (perto de 43%), demonstraram ser muito superiores nos ciclos seguintes. A conversão obtida para o catalisador BETA não foi tão elevada quanto para o ALFA e para o híbrido AMINA, possivelmente devido ao facto de o BETA poder ter uma menor quantidade de grupos NH_2 . Se se considerar os valores corrigidos das conversões obtidas com o catalisador BETA (em que se considera o valor de conversão inicial igual ao obtido pelo catalisador ALFA) observa-se um comportamento semelhante ao do catalisador ALFA. No entanto, a conversão obtida com o catalisador BETA estabilizou ao fim do terceiro ciclo em valores próximos dos 10% de conversão de formaldeído. Esta tendência do catalisador BETA parece manter-se após a regeneração apesar de existir um ligeiro decréscimo nos valores obtidos, no entanto é preciso considerar o facto de que a quantidade de formaldeído fornecido nestes ciclos foi superior às dos ciclos anteriores podendo isto causar uma saturação mais rápida do catalisador.

Os testes de regeneração demonstraram que esta é muito difícil no híbrido AMINA tendo este apenas recuperado 5% da sua atividade catalítica com uma purga de quatro horas com ar comprimido, muito inferior aos 80% apresentados pelos catalisadores com POM. Os testes de regeneração realizados posteriormente com o catalisador ALFA resultaram sempre em conversões com valores equivalentes a 80% do valor obtido no ciclo após a última regeneração, demonstrando assim uma boa capacidade de regeneração em purgas de quatro

horas com ar comprimido. Também se verificou que o tempo de purga tem uma grande importância na regeneração, tendo as purgas mais longas resultado em melhores resultados, chegando mesmo a atingir valores próximos dos 100% de recuperação de atividade catalítica para purgas de seis horas, em ensaios realizados com o ALFA.

O ensaio em que se realizou a purga com oxigénio puro não resultou em melhores conversões (70% de recuperação de atividade catalítica) quando comparado com as purgas com ar comprimido e tendo em conta a dificuldade acrescida ao trabalhar com correntes de oxigénio puro será mais benéfico trabalhar com maiores tempos de purga.

Analisando os resultados dos ensaios aos produtos da reação é possível concluir que existem fortes indícios que a oxidação do formaldeído é completa sendo o CO_2 e o H_2O os únicos produtos desta reação uma vez que o número de moles de dióxido de carbono geradas pela reação foi praticamente equivalente ao número de moles de formaldeído convertido. No entanto seria necessário efetuar mais ensaios de modo a validar os resultados obtidos.

Tendo em conta os resultados obtidos pode concluir-se que os materiais em estudo demonstraram ser catalisadores muito promissores para a redução do formaldeído atmosférico, permitindo criar expectativas de utilização destes materiais como filtros de ar em ambientes fechados.

Propostas de trabalho futuro

Em relação a trabalhos futuros, seria interessante conseguir testar os catalisadores utilizando concentrações de formaldeído mais próximas dos limites legais para esta substância assim como utilizar uma metodologia de deteção deste composto que não apresente os erros observados no método da hidroxilamina. Observou-se a importância do caudal na deteção de formaldeído e portanto a otimização deste seria algo que acrescentaria valor a estudos realizados com o mesmo método utilizado.

O método utilizado na deteção de dióxido de carbono consistiu na pesagem de um tubo de Ascarite antes e após a reação. Como os valores observados são muito baixos é difícil evitar a existência de erros portanto seria útil a utilização de outro método nesta deteção.

Referências Bibliográficas

- [1] Blondel, A., Plaisance, H., *Screening of formaldehyde indoor sources and quantification of their emission using a passive sampler*. Building and Environment. **46 (6)** pp. 1284-1291. 2011
- [2] Wolkoff, P., Nielsen, G.D., *Non-cancer effects of formaldehyde and relevance for setting an indoor air guideline*. Environment International. **36 (7)** pp. 788-799. 2010
- [3] Gilbert, N.L., Guay, M., Gauvin, D., Dietz, R.N., Chan, C.C., Lévesque, B., *Air change rate and concentration of formaldehyde in residential indoor air*. Atmospheric Environment. **42 (10)** pp. 2424-2428. 2008
- [4] Sodré, E., Corrêa, S., Arbilla, G., Marques, M., *Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro*. Química Nova. **31 (2)** pp. 249-253, 2008
- [5] Traistaru, E., Moldovan, R.C., Menelaou, A., Kakourou, P., Georgescu, C., *A comparative study on the quality of air in offices and homes*. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering. **48 (14)** pp. 1806-1814. 2013
- [6] Spinacé, E., Neto, A., Franco, E., Linardi, M., *Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons*. Química Nova. **27 (4)** pp. 648-654, 2004
- [7] *Decreto-Lei 102/2010* publicado em Diário da República, 1.^a série, n.º 186, 23 de Setembro de 2010
- [8] Bentayeb, M., Simoni, M., Norback, D., Baldacci, S., Maio, S., Viegi, G., Annesi Maesano, I., *Indoor air pollution and respiratory health in the elderly*. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering. **48 (14)** pp. 1783-1789. 2013
- [9] Gioda, A., *Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil*. Química Nova. **26 (3)** pp. 359-365, 2003
- [10] Sakai, K., Norbäck, D., Mi, Y., Shibata, E., Kamijima, M., Yamada, T., Takeuchi, Y., *A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds*. Environmental Research. **94 (1)** pp. 75-85. 2004
- [11] *Portaria n.º 353-A/2013* publicado em Diário da República, 1.^a série, n.º 235, 4 de Dezembro de 2013
- [12] Sakamoto, T., Doi, S., Tori, S., *Effects of formaldehyde, as an indoor air pollutant, on the airway*. Allergy International. **(48)** pp. 151-160. 1999
- [13] Anónimo, *Material Safety Data Sheet - Formaldehyde Solution 37%*. EUA: Iowa State University [Consult. 14-06-2014]. Disponível em <<http://avogadro.chem.iastate.edu/MSDS/formaldehyde.htm>>

- [14] Anónimo, *Workplace Safety & Health Topics - Formaldehyde*. EUA: National Institute for Occupational Safety And Health [Consult. 14-06-2014]. Disponível em <<http://www.cdc.gov/niosh/topics/formaldehyde/>>
- [15] Anónimo, *Update on the formaldehyde release from wood-based panels*. Grécia: Chimar Hellas [Consult. 14-06-2014]. Disponível em <http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2008/07/formaldehyde_2008.pdf>
- [16] Anónimo, *Indoor air pollution: new EU research reveals higher risks than previously thought*, União Europeia, Bruxelas, 2003
- [17] Brickus, L., Neto, F., *A qualidade do ar de interiores e a química*. Química Nova. **22** (1) pp. 65-73, 1999
- [18] Wang, S., Ang, H.M., Tade, M.O., *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art*. Environment International. **33** (5) pp. 694-705. 2007
- [19] Morrison, R., Boyd, R. *Organic Chemistry*, 6ª ed. Nova Deli: Prentice-Hall of India, 2002.
- [20] Ladeira, C.F., *Biomarcadores genotóxicos e polimorfismos genéticos em trabalhadores expostos a formaldeído*. Lisboa: Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências, Departamento de Biologia, 2009. Mestrado em Biologia Molecular Humana
- [21] Hematabadi, H., Behrooz, R., Shakibi, A., Arabi, M., *The reduction of indoor air formaldehyde from wood based composites using urea treatment for building materials*. Construction and Building Materials. **28** (1) pp. 743-746. 2012
- [22] Clarisse, B., Laurent, A.M., Seta, N., Le Moullec, Y., El Hasnaoui, A., Momas, I., *Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings*. Environmental Research. **92** (3) pp. 245-253. 2003
- [23] Coimbra, A., Santos, A.S., Pregal, A.L., Gaspar, Â., Tavares, B., Pereira, C., Marta, C.S., Pedro, E., Faria, E., Jordão, F.F., *Dermatite de contacto alérgica*. (2), Sociedade Portuguesa de Alergologia e Imunologia Clínica, 2008
- [24] Sekine, Y., Nishimura, A., *Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning materials*. Atmospheric Environment. **35** (11) pp. 2001-2007. 2001
- [25] Arts, J.H.E., Muijsers, H., Kuper, C.F., Woutersen, R.A., *Setting an indoor air exposure limit for formaldehyde: Factors of concern*. Regulatory Toxicology and Pharmacology. **52** (2) pp. 189-194. 2008
- [26] Gilbert, N.L., Gauvin, D., Guay, M., Héroux, M.È., Dupuis, G., Legris, M., Chan, C.C., Dietz, R.N., Lévesque, B., *Housing characteristics and indoor concentrations of nitrogen dioxide and formaldehyde in Quebec City, Canada*. Environmental Research. **102** (1) pp. 1-8. 2006
- [27] Liu, B.T., Hsieh, C.H., Wang, W.H., Huang, C.C., Huang, C.J., *Enhanced catalytic oxidation of formaldehyde over dual-site supported catalysts at ambient temperature*. Chemical Engineering Journal. **232** pp. 434-441. 2013
- [28] Bai, B., Arandiyana, H., Li, J., *Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano-Co₃O₄, 2D-Co₃O₄, and 3D-Co₃O₄ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental. **142-143** pp. 677-683. 2013

- [29] Sekine, Y., *Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature*. Atmospheric Environment. **36 (35)** pp. 5543-5547. 2002
- [30] Ma, C.J., Li, X.H., Zhu, T.L., *Removal of low-concentration formaldehyde in air by adsorption on activated carbon modified by hexamethylene diamine*. Carbon. **49 (8)** pp. 2873-2875. 2011
- [31] Majidi, R., Karami, A.R., *Adsorption of formaldehyde on graphene and graphyne*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. **59** pp. 169-173. 2014
- [32] Gesser, H.D., Fu, S., *Removal of aldehydes and acidic pollutants from indoor air*. Environmental Science & Technology. **24 (4)** pp. 495-497. 1990
- [33] Lu, N., Pei, J., Zhao, Y., Qi, R., Liu, J., *Performance of a biological degradation method for indoor formaldehyde removal*. Building and Environment. **57** pp. 253-258. 2012
- [34] Xu, Z., Wang, L., Hou, H., *Formaldehyde removal by potted plant-soil systems*. Journal of Hazardous Materials. **192 (1)** pp. 314-318. 2011
- [35] Aydogan, A., Montoya, L.D., *Formaldehyde removal by common indoor plant species and various growing media*. Atmospheric Environment. **45 (16)** pp. 2675-2682. 2011
- [36] Kharlamova, T., Mamontov, G., Salaev, M., Zaikovskii, V., Popova, G., Sobolev, V., Knyazev, A., Vodyankina, O., *Silica-supported silver catalysts modified by cerium/manganese oxides for total oxidation of formaldehyde*. Applied Catalysis A: General. **467** pp. 519-529. 2013
- [37] Wei, R., Chen, H., Zhang, X., Suo, J., *Removal of high concentrations of formaldehyde in industrial exhaust by catalytic oxidation*. Chinese Journal of Catalysis. **34 (10)** pp. 1945-1950. 2013
- [38] An, N., Zhang, W., Yuan, X., Pan, B., Liu, G., Jia, M., Yan, W., Zhang, W., *Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts*. Chemical Engineering Journal. **215–216** pp. 1-6. 2013
- [39] Matsuo, Y., Nishino, Y., Fukutsuka, T., Sugie, Y., *Removal of formaldehyde from gas phase by silylated graphite oxide containing amino groups*. Carbon. **46 (8)** pp. 1162-1163. 2008
- [40] Kholdeeva, O.A., Vanina, M.P., Timofeeva, M.N., Maksimovskaya, R.I., Trubitsina, T.A., Melgunov, M.S., Burgina, E.B., Mrowiec-Bialon, J., Jarzebski, A.B., Hill, C.L., *Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions*. Journal of Catalysis. **226 (2)** pp. 363-371. 2004
- [41] Chen, B.B., Zhu, X.B., Crocker, M., Wang, Y., Shi, C., *Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ -Al₂O₃ supported Au catalyst*. Catalysis Communications. **42** pp. 93-97. 2013
- [42] Zhao, D.Z., Shi, C., Li, X.S., Zhu, A.M., Jang, B.W.L., *Enhanced effect of water vapor on complete oxidation of formaldehyde in air with ozone over MnOx catalysts at room temperature*. Journal of Hazardous Materials. **239–240** pp. 362-369. 2012
- [43] Tang, X., Li, Y., Huang, X., Xu, Y., Zhu, H., Wang, J., Shen, W., *MnOx–CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature*. Applied Catalysis B: Environmental. **62 (3–4)** pp. 265-273. 2006

- [44] Popova, G.Y., Andrushkevich, T.V., Semionova, E.V., Chesalov, Y.A., Dovlitova, L.S., Rogov, V.A., Parmon, V.N., *Heterogeneous selective oxidation of formaldehyde to formic acid on V/Ti oxide catalysts: The role of vanadia species*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **283** (1–2) pp. 146-152. 2008
- [45] Kholdeeva, O.A., Timofeeva, M.N., Maksimov, G.M., Maksimovskaya, R.I., Neiwert, W.A., Hill, C.L., *Aerobic Oxidation of Formaldehyde Mediated by a Ce-Containing Polyoxometalate under Mild Conditions*. Inorganic Chemistry. **44** (3) pp. 666-672. 2005
- [46] Ojani, R., Raoof, J.B., Khanghah, Y.A., Safshekan, S., *Copper-poly (2-aminodiphenylamine) composite as catalyst for electrocatalytic oxidation of formaldehyde in alkaline media*. International Journal of Hydrogen Energy. **38** (13) pp. 5457-5463. 2013
- [47] Han, Z., Chang, V.W., Wang, X., Lim, T.T., Hildemann, L., *Experimental study on visible-light induced photocatalytic oxidation of gaseous formaldehyde by polyester fiber supported photocatalysts*. Chemical Engineering Journal. **218** pp. 9-18. 2013
- [48] Miyawaki, J., Lee, G.H., Yeh, J., Shiratori, N., Shimohara, T., Mochida, I., Yoon, S.H., *Development of carbon-supported hybrid catalyst for clean removal of formaldehyde indoors*. Catalysis Today. **185** (1) pp. 278-283. 2012
- [49] Zhao, J., Yang, X., *Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review*. Building and Environment. **38** (5) pp. 645-654. 2003
- [50] Hasenknopf, B., *Polyoxometalates: Introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications*. Journal of Frontiers in Bioscience. **10** pp. 275-287. 2005
- [51] Lopez, X., Fernandez, J.A., Poblet, J.M., *Redox properties of polyoxometalates: new insights on the anion charge effect*. Dalton Transactions. (9) pp. 1162-1167. 2006
- [52] Gamelas, J.A., Evtuguin, D.V., Esculcas, A.P., *Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized silica*. Transition Metal Chemistry. **32** (8) pp. 1061-1067. 2007
- [53] Lan, Y.Q., Li, S.L., Shao, K.Z., Wang, X.L., Su, Z.M., *Construction of different dimensional inorganic-organic hybrid materials based on polyoxometalates and metal-organic units via changing metal ions: from non-covalent interactions to covalent connections*. Dalton Transactions. (29) pp. 3824-3835. 2008
- [54] Li, G., Ding, Y., Wang, J., Wang, X., Suo, J., *New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **262** (1–2) pp. 67-76. 2007
- [55] Briand, L.E., Baronetti, G.T., Thomas, H.J., *The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications*. Applied Catalysis A: General. **256** (1–2) pp. 37-50. 2003
- [56] Sanchez, C., Soler- Illia, G.J.D.a.A., Ribot, F., Lalot, T., Mayer, C.R., Cabuil, V., *Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks*. Chemistry of Materials. **13** (10) pp. 3061-3083. 2001
- [57] Johnson, B.J.S., Stein, A., *Surface Modification of Mesoporous, Macroporous, and Amorphous Silica with Catalytically Active Polyoxometalate Clusters*. Inorganic Chemistry. **40** (4) pp. 801-808. 2001

- [58] Ueda, T., Machida, K., Shiro, M., Kaneno, D., *Synthesis and characterization of novel polyoxometalates with an inverted-Keggin structure as a new class of building unit*. Inorganic Chemistry Communications. **38** pp. 123-126. 2013
- [59] Müller, A., Peters, F., Pope, M.T., Gatteschi, D., *Polyoxometalates: Very Large Clusters/Nanoscale Magnets*. Chemical Reviews. **98** (1) pp. 239-272. 1998
- [60] Misono, M., *Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state*. Chemical Communications. (13) pp. 1141-1152. 2001
- [61] Mao, X., Yin, Y.Q., Zhong, B.K., Wang, H., Li, X.H., *Partial reduced heteropoly compound catalysts for the selective oxidation of propene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **169** (1–2) pp. 199-205. 2001
- [62] Neumann, R., *Activation of Molecular Oxygen, Polyoxometalates, and Liquid-Phase Catalytic Oxidation*. Inorganic Chemistry. **49** (8) pp. 3594-3601. 2010
- [63] Shatalov, A.A., Pereira, H., *Polyoxometalate catalyzed ozonation of chemical pulps in organic solvent media*. Chemical Engineering Journal. **155** (1–2) pp. 380-387. 2009
- [64] Kozhevnikov, I.V., *Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions*. Chemical Reviews. **98** (1) pp. 171-198. 1998
- [65] Kim, H., Jung, J., Song, I., *Chemical Immobilization of Heteropolyacid Catalyst on Inorganic Mesoporous Material for use as an Oxidation Catalyst*. Catalysis Surveys from Asia. **11** (3) pp. 114-122. 2007
- [66] Kozhevnikov, I.V., *Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **305** (1–2) pp. 104-111. 2009
- [67] Kim, H.J., Shul, Y.G., Han, H., *Synthesis of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/SiO₂ nanoparticles and their catalytic properties*. Applied Catalysis A: General. **299** pp. 46-51. 2006
- [68] Mizuno, N., Misono, M., *Heterogeneous Catalysis*. Chemical Reviews. **98** (1) pp. 199-218. 1998
- [69] Sequeira, S., Evtuguin, D.V., Portugal, I. *Materials, Chemicals, and Energy from Forest Biomass - Cellulose-Silica Hybrid Materials Obtained by Heteropolyacid Catalyzed Sol-Gel Synthesis*, American Chemical Society, 2007.
- [70] Kickelbick, G. *Hybrid Materials - Introduction to Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [71] Sequeira, S., Evtuguin, D.V., Portugal, I., Esculcas, A.P., *Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process*. Materials Science and Engineering: C. **27** (1) pp. 172-179. 2007
- [72] Sequeira, S., Evtuguin, D.V., Portugal, I., *Preparation and Properties of Cellulose/Silica Hybrid Composites*. Polymer Composites. **30** (9) pp. 1275-1282. 2009
- [73] Hou, A., Shi, Y., Yu, Y., *Preparation of the cellulose/silica hybrid containing cationic group by sol-gel crosslinking process and its dyeing properties*. Carbohydrate Polymers. **77** (2) pp. 201-205. 2009

- [74] José, N.M., Prado, L.S., *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações*. Química Nova. **28** (2) pp. 281-288, 2005
- [75] Alfaya, A.S., Kubota, L.T., *A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores*. Química Nova. **25** (5) pp. 835-841, 2002
- [76] Satoshi, R., Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H., *O processo sol-gel: Uma visão físico-química*. Química Nova. **18** (2) pp. 171-180, 1995
- [77] Airoidi, C., Farias, R.F.D., *Alcóxidos como Precursores na Síntese de Novos Materiais através do Processo Sol-Gel*. Química Nova. **27** (1) pp. 84-88, 2004
- [78] Haas, K.H., Rose, K., *Hybrid inorganic/organic polymers with nanoscale building blocks: Precursors, processing, properties and applications*. Reviews on Advanced Materials Science. **5** (1) pp. 47-52. 2003
- [79] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A., *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. Angewandte Chemie International Edition. **44** (22) pp. 3358-3393. 2005
- [80] Gamelas, J.A., Evtugina, M.G., Portugal, I., Evtuguin, D.V., *New polyoxometalate-functionalized cellulosic fibre/silica hybrids for environmental applications*. RSC Advances. **2** (3) pp. 831-839. 2012
- [81] Portugal, I.S., Dias, V.N.M., Duarte, R.F., Evtuguin, D.V., *Hydration of Cellulose/Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms*. The Journal of Physical Chemistry B. **114** (11) pp. 4047-4055. 2010
- [82] Granja, A.R.S., *Catálise Heterogênea com HPA's suportados em híbridos O/I à base da celulose*. Aveiro: Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2009. 53. Mestrado Integrado em Engenharia Química
- [83] Neumann, R. *Progress in Inorganic Chemistry - Polyoxometalate Complexes in Organic Oxidation Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [84] Hill, C.L., Prosser-Mccartha, C.M., *Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters*. Coordination Chemistry Reviews. **143** (0) pp. 407-455. 1995
- [85] Gamelas, J.A., Carapuça, H.M., Balula, M.S., Evtuguin, D.V., Schlindwein, W., Figueiras, F.G., Amaral, V.S., Cavaleiro, A.M.V., *Synthesis and characterisation of novel ruthenium multi-substituted polyoxometalates: α,β -[SiW₉O₃₇Ru₄(H₂O)₃Cl₃]⁷⁻*. Polyhedron. **29** (16) pp. 3066-3073. 2010
- [86] Jones, F.E., *Toxic organic vapors in the workplace*, CRC Press, 1993
- [87] Jenkins, R.A., Guerin, M.R., Tomkins, B.A., *The Chemistry of Environmental Tobacco Smoke: Composition and Measurement*, CRC Press, 2000
- [88] Neumann, R., Dahan, M., *Ruthenium substituted Keggin type polyoxomolybdates: synthesis, characterization and use as bifunctional catalysts for the epoxidation of alkenes by molecular oxygen*. Polyhedron. **17** (20) pp. 3557-3564. 1998
- [89] Neumann, R., Dahan, M., *Molecular Oxygen Activation by a Ruthenium-Substituted "Sandwich" Type Polyoxometalate*. Journal of the American Chemical Society. **120** (46) pp. 11969-11976. 1998

Anexos

Anexo A

A.1. Cálculo de concentrações de CH₂O utilizando o método do sulfito e da hidroxilamina

As concentrações de CH₂O presentes na solução inicial foram calculadas por titulação potenciométrica, pelo método do sulfito e pelo método da hidroxilamina. Os resultados experimentais, pH vs. V_{NaOH} (**Figuras 10 e 11**) foram ajustados a um polinômio de grau 3 e determinou-se o ponto de equivalência calculando o ponto de inflexão (zero da 2ª derivada).

Para o método da hidroxilamina, na titulação da solução sem formaldeído não existe ponto de inflexão, considerando-se V_{NaOH} = 0 mL o ponto de equivalência para efeitos de cálculo.

Para o método da hidroxilamina, no ensaio com formaldeído, considerando que o ponto de inflexão se localiza entre V_{NaOH} = 5 mL e V_{NaOH} = 15 mL:

$$pH = -2,22 \times 10^{-3} \cdot V_{NaOH}^3 + 6,27 \times 10^{-2} \cdot V_{NaOH}^2 - 0,390 \cdot V_{NaOH} + 3,61 \quad (\text{A.1.1})$$

$$\frac{d^2(pH)}{d(V_{NaOH})^2} = -1,33 \times 10^{-2} \cdot V_{NaOH} + 0,125 \quad (\text{A.1.2})$$

Sendo o zero da equação **A.1.2**:

$$V_{NaOH} = 9,4 \text{ mL}$$

Sendo assim, considerando a equação (6), com V₁ = 9,4 mL; V₂ = 0 mL; C_{NaOH} = 0,01 M; M_{CH₂O} = 30,0 g/mol e V_a = 10⁻⁵ L:

$$C_{CH_2O} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{NaOH} \cdot M_{CH_2O}}{V_a} = \frac{(9,4 - 0) \cdot 0,01 \cdot 30}{10^{-5}} = 282,3 \frac{g}{dm^3}$$

No método do sulfito o procedimento de cálculo é igual ao acima descrito e obtiveram-se os seguintes valores:

Sem formaldeído - $V_{NaOH} = 21,6$ mL

Com formaldeído - $V_{NaOH} = 10,3$ mL

$$C_{CH_2O} = 339,0 \frac{g}{dm^3}$$

A.2. Cálculo da percentagem de grupos amina no catalisador AMINA

Sabendo que foram convertidos 5,02 mg de CH_2O ($M_{CH_2O} = 30,0$ g/mol):

$$n_{CH_2O} = \frac{m_{CH_2O}}{M_{CH_2O}} = \frac{5,02 \times 10^{-3}}{30,0} = 1,67 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Considerando a reação **7** e que a adsorção ocorre apenas nos grupos amina, com $n_{NH_2} = 1,67 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (número de moles de grupos amina), $M_{NH_2} = 16,0 \text{ g/mol}$ (massa molecular da amina) e $m_{total} = 105,7 \times 10^{-3} \text{ g}$ (massa total de material) vem:

$$\%NH_2 = \frac{n_{NH_2} \times M_{NH_2}}{m_{total}} \times 100 = \frac{1,67 \times 10^{-4} \cdot 16,0}{105,7 \times 10^{-3}} \times 100 = 2,53\%$$

A.3. Cálculo da conversão de CH₂O

Utilizando como exemplo o ensaio realizado com o catalisador com amina, no dia 19 de Fevereiro (**Tabela B.1**), onde $C_{AF} = 4,71 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ e $C_{A0} = 8,33 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$:

$$\text{Conversão} = \left(1 - \frac{C_{AF}}{C_{A0}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{4,71 \times 10^{-6}}{8,33 \times 10^{-6}}\right) \times 100 = 43,53 \%$$

A.4. Cálculo da velocidade de reação

Considerando um modelo de escoamento pistão para o reator tubular de leito fixo, isotérmico e isobárico, em estado estacionário, onde C_A designa a concentração de formaldeído, W a massa de catalisador, Q_0 o caudal volumétrico na alimentação e r_{AW} a velocidade de reação por unidade de massa de catalisador:

$$\frac{d(C_A)}{dW} = \frac{r_{AW}}{Q_0} \quad (\text{A.4.1})$$

Considerando a reação irreversível e de primeira ordem:

$$r_{AW} = -k_W \cdot C_A \quad (\text{A.4.2})$$

onde k_W representa a constante cinética.

Integrando a equação **A.4.1** obtêm-se:

$$k_W = -\frac{Q_0}{W_{cat}} \cdot \ln\left(\frac{C_{AF}}{C_{A0}}\right) \quad (\text{A.4.3})$$

onde C_{A0} e C_{AF} representam as concentrações de formaldeído à entrada e à saída do reator respetivamente.

A velocidade inicial de reação $r_{0,W}$ foi calculada por:

$$r_{0,W} = k \cdot C_{A0} \quad (\text{A.4.4})$$

Assim, para o ensaio realizado com o catalisador com amina no dia 19 de Fevereiro (**Tabela B.1**), onde $Q_0 = 0,26 \text{ dm}^3/\text{min}$, $W_{\text{cat}} = 0,1057 \text{ g}_{\text{cat}}$, $C_{AF} = 4,71 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ e $C_{A0} = 8,33 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$:

$$k_W = -\frac{0,26}{0,1057} \cdot \ln\left(\frac{4,71 \times 10^{-6}}{8,33 \times 10^{-6}}\right) = 1,43 \frac{\text{dm}^3}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}}$$

e a velocidade da reação:

$$r_{0,W} = 1,43 \times 8,33 \times 10^{-6} = 1,19 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}}$$

Anexo B – Tabelas

Tabela B. 1- Resultados dos ensaios com o híbrido AMINA.

Dia	Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{NaOH} médio (mL)	V _{água} (dm³)	V _{água} médio (dm³)	Q (dm³/min)	Q médio (dm³/min)	C _{A0} (mol/dm³)	C _{AF} (mol/dm³)	T (°C)	P (atm)
19/02	Branco 1	4,2	4,2	5,01	5,08	0,26	0,26	8,33E-06	4,71E-06	16,0	0,999
	Branco 2	4,3		5,12		0,28					
	Branco 3	4,2		5,11		0,26					
	AMINA	2,4		5,10		0,26					
20/02	Branco 1	4,1	4,0	5,04	5,01	0,27	0,27	8,06E-06	5,62E-06	16,0	0,996
	Branco 2	3,9		4,98		0,26					
	Branco 3	4,1		5,00		0,28					
	AMINA	2,8		4,98		0,26					
	Branco 1	4,1	4,2	4,99	4,98	0,28	0,26	8,51E-06	6,99E-06		
	Branco 2	4,3		4,98		0,25					
	Branco 3	4,3		4,96		0,25					
	AMINA	3,5		5,01		0,26					

Tabela B. 2- Continuação da **Tabela B.1**

Dia	Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{NaOH} médio (mL)	V _{água} (dm³)	V _{água} médio (dm³)	Q (dm³/mi n)	Q médio (dm³/min)	C _{A0} (mol/dm³)	C _{AF} (mol/dm³)	T (°C)	P (atm)
21/02	Branco 1	4,2	4,1	4,96	4,99	0,25	0,25	8,22E-06	8,17E-06	16,6	1,000
	Branco 2	4,0		5,01		0,25					
	Branco 3	4,1		5,00		0,26					
	AMINA	4,1		5,02		0,25	0,25	8,00E-06	7,82E-06		
	Branco 1	3,9	4,0	4,98	5,00	0,25					
	Branco 2	4,1		5,00		0,26					
	Branco 3	4,0		5,02		0,25					
	AMINA	3,9		4,99		0,24					

Tabela B. 3- Resultados dos ensaios com o catalisador BETA.

Dia	Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{NaOH} médio (mL)	V _{água} (dm ³)	V _{água} médio (dm ³)	Q (dm ³ /min)	Q médio (dm ³ /min)	C _{A0} (mol/dm ³)	C _{AF} (mol/dm ³)	T (°C)	P (atm)
13/03	Branco 1	5,5	5,5	5,01	5,01	0,25	0,25	1,10E-05	7,44E-06	19,7	0,998
	Branco 2	5,5		4,99		0,25					
	Branco 3	5,5		5,03		0,25					
	BETA	3,7		4,97		0,25	0,25	1,09E-05	8,98E-06		
	Branco 1	5,5	5,5	5,12	5,03	0,24					
	Branco 2	5,4		4,99		0,25					
	Branco 3	5,5		4,98		0,25					
	BETA	4,4		4,90		0,26					
14/03	Branco 1	5,5	5,5	4,96	4,99	0,25	0,25	1,10E-05	9,61E-06	19,4	1,001
	Branco 2	5,5		4,99		0,25					
	Branco 3	5,4		5,02		0,25					
	BETA	4,9		5,10		0,26	0,26	1,01E-05	9,06E-06		
	Branco 1	5,0	5,1	5,10	5,03	0,27					
	Branco 2	5,1		4,98		0,26					
	Branco 3	5,1		5,02		0,25					
	BETA	4,6		5,08		0,25					

Tabela B. 4- Continuação da **Tabela B.3.**

Dia	Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{NaOH} médio (mL)	V _{água} (dm³)	V _{água} médio (dm³)	Q (dm³/min)	Q médio (dm³/min)	C _{A0} (mol/dm³)	C _{AF} (mol/dm³)	T (°C)	P (atm)
19/03	Branco 1	4,9	5,0	4,98	4,99	0,28	0,27	9,95E-06	7,37E-06	19,6	0,993
	Branco 2	5,0		4,99		0,26					
	Branco 3	5,0		5,00		0,28					
	BETA	3,7		5,02		0,28					
27/03	Branco 1	6,4	6,4	5,01	4,99	0,26	0,25	1,28E-05	9,84E-06	20,7	0,991
	Branco 2	6,3		5,00		0,25					
	Branco 3	6,5		4,96		0,24					
	BETA	4,9		4,98		0,24					
09/04	Branco 1	6,4	6,4	4,95	4,99	0,26	0,26	1,28E-05	1,06E-05	20,8	0,990
	Branco 2	6,4		5,05		0,27					
	Branco 3	6,4		4,98		0,25					
	BETA	5,3		5,01		0,25					

Tabela B. 5 - Resultados dos ensaios com o catalisador ALFA.

Dia	Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{NaOH} médio (mL)	V _{água} (dm³)	V _{água} médio (dm³)	Q (dm³/min)	Q médio (dm³/min)	C _{A0} (mol/dm³)	C _{AF} (mol/dm³)	T (°C)	P (atm)
03/03	Branco 1	4,5	4,5	5,01	5,00	0,25	0,25	8,93E-06	5,10E-06	16,3	0,999
	Branco 2	4,5		5,01		0,25					
	Branco 3	4,4		4,98		0,25					
	ALFA	2,6		5,10		0,26					
05/03	Branco 1	4,5	4,5	5,02	5,00	0,25	0,25	8,93E-06	6,21E-06	16,4	0,996
	Branco 2	4,5		5,00		0,25					
	Branco 3	4,4		4,99		0,25					
	ALFA	3,1		4,99		0,26					
	Branco 1	4,9	4,8	5,00	5,00	0,25	0,26	9,53E-06	7,23E-06		
	Branco 2	4,7		5,01		0,26					
	Branco 3	4,7		4,99		0,25					
	ALFA	3,6		4,98		0,26					
06/03	Branco 1	4,7	4,7	4,99	5,01	0,25	0,26	9,44E-06	7,72E-06	17,6	0,995
	Branco 2	4,8		5,03		0,25					
	Branco 3	4,7		5,02		0,26					
	ALFA	3,9		5,05		0,27					

Tabela B. 6- Continuação da **Tabela B.5.**

Dia	Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{NaOH} médio (mL)	V _{água} (dm³)	V _{água} médio (dm³)	Q (dm³/min)	Q médio (dm³/min)	C _{A0} (mol/dm³)	C _{AF} (mol/dm³)	T (°C)	P (atm)
10/03	Branco 1	5,5	5,5	4,96	4,97	0,24	0,25	1,10E-05	7,19E-06	18,7	0,995
	Branco 2	5,4		4,98		0,25					
	Branco 3	5,5		4,98		0,25					
	ALFA	3,6		5,01		0,26					
12/03	Branco 1	5,2	5,0	5,03	5,00	0,25	0,25	1,01E-05	7,24E-06	20,0	0,996
	Branco 2	4,9		4,98		0,24					
	Branco 3	5,0		4,99		0,25					
	ALFA	3,6		4,97		0,26					

Tabela B. 7- Resultados dos ensaios com Ascarite.

Dia	Ensaio	V _{NaOH} (mL)	V _{água} (dm ³)	Q (dm ³ /min)	Q médio (dm ³ /min)	C _{A0} (mol/dm ³)	C _{AF} (mol/dm ³)	T (°C)	P (atm)	m _{ascarite} (g)
17/04	--	--	--	--	0,24	1,25E-05	1,00E-05	22,0	0,991	5,2512
	Branco	6,2	4,97	0,24						5,2642
	ALFA	5	4,98	0,24						5,2825
30/04	--	--	--	--	0,26	1,27E-05	7,03E-06	20,9	0,992	5,8495
	Branco	6,3	4,98	0,26						5,8622
	ALFA	3,5	4,98	0,25						5,8802